

**Zur Bildung und Stabilisierung
des Boratradikals BO_3^{2-}
in ionischen Festkörpern**

**Hubert Baueregger
1986**

Zur Bildung und Stabilisierung
des Boratradikals BO_3^{2-} in ionischen Festkörpern

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Hubert Baueregger

München 1986

1. Berichterstatter: Professor Dr. K. Hartl

2. Berichterstatter: Professor Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 23.06.86

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1981 bis Februar 1986 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.K.Hartl.

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater für die interessanten und anregenden Diskussionen danken. Der Rahmen, den er für die Doktorarbeit gab, ließ Freiraum offen, auch eigenen Wegen in experimenteller Hinsicht nachzugehen. Als lehrreich empfand ich es auch, daß Herr Prof. Hartl von ihm angeregte Experimente mitunter auch selbst vorführte. Zum Schluß möchte ich ihm auch für seine stets hilfsbereite Unterstützung danken, die wesentlich zu einem angenehmen Arbeitsklima beitrug.

Ich bedanke mich auch bei Herrn Prof.Dr.A.Weiß und seinem Arbeitskreis für die mannigfache Unterstützung, die ich erfahren durfte. Ferner bin ich Herrn Prof.Dr.H.-P.Fritz vom Anorganisch-chemischen Institut der TU München, der mir Gelegenheit zu ESR-Messungen gab, zu Dank verpflichtet. Hier möchte ich auch den Herren Dr.Beyer und Munding vom Institut für Physikalische Biochemie der Universität München für die Benutzung des ESR-Spektrometers danken. Weiter möchte ich mich auch bei Herrn Dipl.-Ing. O.Schindewolf vom Institut für Strahlenschutz in Neuherberg bedanken, der für mich die Dosismessungen durchführte. Nicht zuletzt danke ich Herrn Prof.Dr.H. Nöth für die mit ^{10}Bor angereicherte Borsäure, dem Arbeitskreis von Herrn Prof.Dr.H.-P.Boehm für die Benutzung des Photometers, dem Arbeitskreis von Herrn Prof.Dr.R.Huisgen für die ESR-Eichsubstanz und Frau Hanatschek für die IR-spektroskopischen Untersuchungen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit geprüften Systeme	2
3.	Übersicht über die bearbeiteten BO_3^{2-} -haltigen Systeme	4
3.1	Bildung des Boratradikals bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff	4
3.1.1	Das System $\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{M}_2\text{CO}_3$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)	4
3.1.2	Das System $\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{M}_2\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)	6
3.1.3	Ergebnis der Prüfung weiterer Stoffsysteme	7
3.2	Herstellung BO_3^{2-} -haltiger Präparate durch Röntgenbestrahlung bei Raumtemperatur	8
4.	Kennzeichen der radikalhaltigen Präparate	9
4.1	$\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Präparate	9
4.1.1	Absorption im visuellen Bereich	9
4.1.2	ESR-Spektroskopie	10
4.1.3	IR-Spektroskopie	17
4.1.4	ESCA-Spektroskopie	17
4.2	$\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{SO}_4$ -Präparate	18
5.	Zur Bestimmung der Boratradikal-Konzentration	24
5.1	Phenolphthalin-Oxidimetrie	24
5.2	Spindichtemessungen mit ESR	27
6	Zur Abhängigkeit der Spindichten von der Zusammensetzung der Ausgangsmischungen	28
6.1	Die Berechnung relativer Spindichten in $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Mischungen nach thermischer Behandlung	30

6.2	Die Berechnung relativer Spindichten in $K_3B_3O_6/K_2SO_4$ -Mischungen nach thermischer Behandlung	32
6.3	Diskussion der Spindichte-Berechnungen	34
7.	Zur thermischen Stabilität Boratradikal-haltiger Systeme	35
7.1	Das System $K_3B_3O_6/K_2CO_3$	35
7.2	Das System $K_3B_3O_6/K_2SO_4$	37
8.	Zur Radikalbildung in Borat-dotiertem Calcium-carbonat	38
9.	Radikalbildung in ternären Mischungen $K_3B_3O_6/K_2CO_3/K_2SO_4$	43
10.	Boratradikalbildung im K_2CO_3 bzw. K_2SO_4 -System unter Zusatz von KO_2	48
11.	Das Verhalten von $K_3B_3O_6/K_2CO_3$ -Präparate gegen ^{60}Co - γ -Strahlung	50
11.1	Herstellung der Probekörper	50
11.2	Vorgänge, die mit der Boratradikalbildung bei der Einwirkung von ^{60}Co -Strahlung auf die $K_3B_3O_6/K_2CO_3$ /Paraffin-Probekörper konkurrieren	51
11.3	Einfluß der Proben-Vorbehandlung auf die Radikalausbeute bei ^{60}Co -Bestrahlung	53
11.4	Möglichkeiten zur Ausdehnung der Spindichte/Dosis-Proportionalität bis in den Mrd-Bereich	58
12.	Versuch der Stabilisierung des Boratradikals im Erdalkalicarbonat bzw. -sulfat	62
12.1	Thermische Behandlung von $K_3B_3O_6/BaSO_4$ -Mischungen	62

12.2	Thermische Behandlung von Mischungen, die CaSO_4 bzw. CaCO_3 enthalten	67
13.	Zur Radikalbildung aus den Oxoanionen Aluminat, Silicat und Germanat	70
13.1	Das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	71
13.2	Das System $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_3\text{PO}_4$	73
13.3	Das System $\text{GeO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_3\text{PO}_4$	75
14.	Diskussion der Ergebnisse	77
15.	Zusammenfassung	89

Anhang

A-4.1.2	Simulationsprogramm für ESR-Spektren	95
A-5.1	Zum Peroxid-Nachweis	99
A-5.2	Zur Bestimmung der Gerätekonstante k	102
A-6.	Darstellung von $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$	104
A-6.1	Berechnung von Radikal-Molenbrüchen im Carbonat-System	109
A-6.2	Berechnung von Radikal-Molenbrüchen im Sulfat-System	112
A-8.	Fällung von Erdalkalicarbonaten und -sulfaten	115
A-10.	Versuchsaufbau zur thermischen Behandlung von Mischungen mit Hochfrequenz-Ofen und Infrarot- Laser	116

Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Wird Boroxid mit überschüssigem Kaliumcarbonat an der Luft gesintert oder geschmolzen, erhält man ein tiefblaues polykristallines Produkt. Taylor et al. (1) haben 1971 über dieses System berichtet und mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen, daß bei der oben genannten Umsetzung das Boratradikal BO_3^{2-} entstanden war. In einer früheren Arbeit hatten Eachus et al. (2) dieses Radikal in boratdotiertem Calciumcarbonat durch γ -Bestrahlung bei 77 K erzeugt.

Die thermische Bildung von Radikalen ist auch in anderen Festkörpern wie z.B. MgO (3), SiO_2 (4) oder Phosphatgläsern (5) beobachtet worden. Mehrere Arbeiten befassen sich mit der γ -Bestrahlung von $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4 \text{ B}_2\text{O}_3$ -Glas; die dadurch entstehenden Radikale werden ESR-spektroskopisch bei 77 K untersucht (6,7,8). Über das Wesen dieser Radikale und die Mechanismen ihrer Entstehung ist noch wenig bekannt. Es schien daher lohnend, das Borat-System als Modell für die thermische Radikalbildung näher zu untersuchen.

Am Anfang der Arbeit standen die folgenden Fragen:

1. In welchen weiteren Stoffsystemen kann das Boratradikal gebildet werden?
2. Welche Faktoren bedingen seine Stabilität?
3. Welcher Bildungsmechanismus liegt vor?
4. Welche anderen Elemente verhalten sich bezüglich der Radikalbildung analog dem Bor?

2. Übersicht über die im Rahmen der vorliegenden Arbeit geprüften Systeme

Die Suche nach weiteren Stoffsystemen wurde auf Hauptgruppenelemente beschränkt, weil Elemente der Übergangsreihen die Deutung von ESR-Spektren in der Regel stören. Tab. 2-1 gibt einen Überblick über die geprüften Elemente.

Tab. 2-1 Untersuchte Hauptgruppenelemente

○ = positives ✕ = negatives Ergebnis

I Gruppe						
H						
1 08787						
I Gruppe	II Gruppe	III Gruppe	IV Gruppe	V Gruppe	VI Gruppe	VII Gruppe
3 Li 10 000		5 B 10 811	6 C 10 011 10	7 N 14 000	8 O 16 000	9 F 18 000
11 Na 23 000	12 Mg 24 300	13 Al 27 000	14 Si 28 086	15 P 31 000	16 S 32 060	17 Cl 35 453
19 K 39 100	20 Ca 40 080		32 Ge 72 580	33 As 75 000	34 Se 78 960	35 Br 79 900
37 Rb 85 460	38 Sr 87 620					53 I 126 900
55 Cs 132 900	56 Ba 137 340		82 Pb 207 190			

Bei der Prüfung wurden Borate mit den entsprechenden Salzen anderer Anionen vermischt und in Gegenwart von Sauerstoff gesintert oder geschmolzen. Das molare Verhältnis Borat zu Salz betrug meist 1:30 bis 1:15. Wegen der Basizität von Boraten mußte auf Ausschluß von CO₂ geachtet werden.

Die Suche war nur zum Teil erfolgreich: In Kombination mit Borat lieferten die Carbonate und Sulfate von Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium ESR-aktive, gefärbte Produkte. Die Prüfung von Kaliumselenat war ebenfalls positiv, wenn auch nur eine geringe Spindichte erreicht wurde. Mit den anderen Alkalimetallselenaten konnte kein verwertbares ESR-Signal erhalten werden.

In boratfreien Mischungen, die Aluminat, Silicat oder Germanat enthalten, werden durch Röntgenstrahlen Radikale erzeugt. Näheres hierzu ist in Abschnitt 13 beschrieben.

3. Übersicht über die bearbeiteten BO_3^{2-} -haltigen Systeme

Dieser Abschnitt umfaßt auch die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Produkte, in denen die Radikalbildung durch Röntgenbestrahlung bei Raumtemperatur erreicht werden kann.

3.1 Bildung des Boratradikals bei hohen Temperaturen

3.1.1 Das System $\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{M}_2\text{CO}_3$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

In Mischungen mit einem molaren B-C-Verhältnis zwischen 10^3 und 10^{-4} wird nach dem Sintern oder Schmelzen in Gegenwart von Sauerstoff eine Farbänderung von weiß nach grün oder blau beobachtet. ESR-Spektren weisen auf ungepaarte Elektronen hin. In der Tabelle 3.1.1-1 sind die Ergebnisse mit Alkaliverbindungen zusammengefaßt.

Tab. 3.1.1-1

Farben und ESR-Aktivitäten von thermisch behandelten Alkaliborat/-carbonat-Mischungen

$\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot x\text{M}_2\text{CO}_3$		an der Luft erhitzt		Farbe	Zahl der ESR-Linien	Radikalkonzentration	
M =	x =	T [°C]	Dauer [h]			$\left[\frac{\text{Spins}}{\text{cm}^3} \right]$	$\left[\frac{\text{mole Spins}}{\text{mol Anionen}} \right]$
Na	15	850	7	grün	3	$3 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{-5}$
K	30	900	geschmolzen	tiefblau	5	$1 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Rb	15	800	"	grünlich	1	$3 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Cs	15	600	"	blaugrün	1	$1 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{-7}$

Die höchste Konzentration an ungepaarten Elektronen werden mit Kaliumverbindungen erreicht. Hier läßt sich auch im X-Band (9.5 GHz) ein 5-Linien Spektrum gewinnen, während mit Na, Rb und Cs praktisch kein aufgelöstes Spektrum mehr beobachtet wird.

Dieser Unterschied beruht darauf, daß die letztgenannten Alkalimetalle hohe Kernmomente und, im Vergleich zu Kalium, hohe Kopplungskonstanten besitzen. Dadurch entsteht eine so linienreiche Hyperfeinstruktur, daß sie im X-Band nicht mehr aufgelöst werden kann und zu einem "Singulett" koalesziert. Kalium hat dagegen eine niedere Kopplungskonstante, die nur etwa 1/10 der ^{11}B -Kopplung beträgt, sodaß seine Verbindungen den Einfluß des Bor-Kerns auf das ungepaarte Elektron praktisch unverfälscht wiedergeben.

Die sehr geringe ESR-Aktivität des Cäsiumpräparates könnte durch die geringe thermische Stabilität von Cs_2CO_3 bedingt sein. Beim Schmelzen zerfällt es bereits merklich unter CO_2 -Abgabe, wodurch der nach dem Aufheizen erhaltene Festkörper keine ausreichende Kristallinität mehr gewinnen kann.

3.1.2 Das System $M_3B_3O_6/M_2SO_4$ ($M = Na, K, Rb, Cs$)

Im Rahmen dieser Arbeiten ist gefunden worden, daß das Boratradikal auch in Alkalisulfaten gebildet und stabilisiert wird. Werden $M_3B_3O_6/M_2SO_4$ -Gemische an der Luft gesintert oder geschmolzen, erhält man nach dem Abkühlen grün oder blau gefärbte polykristalline Festkörper. In der Tabelle 3.1.2-1 sind die Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

Tab. 3.1.2-1

Farben und ESR-Aktivitäten von thermisch behandelten Alkali-borat/-sulfat-Mischungen

$M_3B_3O_6 \cdot xM_2SO_4$		an der Luft erhitzt		Farbe	Zahl der ESR- Linien	Radikalkonzentration	
M =	x =	T [°C]	Dauer [h]			$\left[\frac{\text{Spins}}{\text{cm}^3} \right]$	$\left[\frac{\text{mole Spins}}{\text{mol Anionen}} \right]$
Na	15	850	14	blau- grün	1	$5 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{-7}$
K	9	1000	ge- schmol- zen	blau	4	$4 \cdot 10^{17}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Rb	15	1000	"	blau- grün	1	$\approx 10^{14}$	$\approx 10^{-7}$
Cs	15	920	30	grün- lich	1	$10^{13} - 10^{14}$	$\approx 10^{-8}$

Bei Alkalisulfaten ist die Sonderstellung der Kaliumverbindung noch stärker ausgeprägt als bei den Alkalicarbonaten. Da offensichtlich Kaliumionen einerseits die thermische Oxidation des Borations begünstigen, andererseits das ESR-Signal nicht nennenswert stören, wurde die Suche nach weiteren Stoffsystemen mit Kaliumverbindungen fortgesetzt.

3.1.3 Ergebnis der Prüfung weiterer Stoffsysteme

Aus Tabelle 3.1.3 wird ersichtlich, daß nur sehr geringe Spindichten erzielt werden, wenn man von Kaliumcarbonat oder -sulfat auf andere Kaliumsalze übergeht. Die g-Faktoren liegen zwar in dem für das Boratradikal typischem Bereich, die Intensität der ESR-Signale ist jedoch sehr schwach.

Tab. 3.1.3-1

Farben und ESR-Aktivitäten von thermisch behandelten Kaliumborat/-salz-Mischungen

$K_3B_3O_6 \cdot xK$ -Salz	x =	an der Luft erhitzt		Farbe	Zahl der ESR- Linien	Radikalkonzentration	
		T [°C]	Dauer [h]			$\left[\frac{\text{Spins}}{\text{cm}^3} \right]$	$\left[\frac{\text{mole Spins}}{\text{mol Anionen}} \right]$
K_2SeO_4	15	1000	geschmolzen	blau	4	$3 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{-6}$
$K_3PO_4 \cdot KClO_4$	6	700	"	blau	5	$\approx 10^{14}$	$\approx 10^{-8}$
"	1.5	800	"	blau	5	$7 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{-5}$
"	30	700	"	blau-grün	1	$9 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{-7}$
K_2PO_3F	15	850	10	grün	3	$4 \cdot 10^{14}$	$\approx 10^{-7}$
$KBaPO_4$	15	700	30	grau	3	$1 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{-7}$

3.2 Herstellung BO_3^{2-} -haltiger Präparate durch Röntgenbestrahlung bei Raumtemperatur

Mit Bremsstrahlung (30 kV, Wolfram-Anode) werden alle unter Abschnitt 3.1.1 genannten Mischungen ESR-aktiv, wobei die Spektren eine geringere Spindichte ausweisen als die der thermisch erzeugten Präparate. Bezüglich der g-Faktoren herrscht Übereinstimmung. Für den Erfolg der Röntgenbestrahlung ist allerdings Voraussetzung, daß die Mischungen jeweils vorgetempert sind, sodaß zwischen Borat und Matrix-Substanz Diffusions- oder Sinterprozesse abgelaufen sind, ohne daß es bereits zur thermischen Bildung von Boratradikalen gekommen ist.

Die durch Strahlung erzeugten Radikale geben den Gemischen die jeweils charakteristische Färbung. Bei Raumtemperatur nimmt die Radikalkonzentration nicht meßbar ab. Hier zeigt sich ein typischer Unterschied zu borat-freien Alkalisalzen, in denen Röntgenstrahlen violette F-Zentren erzeugt haben. Diese bleichen bei Raumtemperatur in wenigen Tage, bei $200\text{--}300^\circ\text{C}$ in wenigen Minuten weitgehend aus.

In den in Abschnitt 3.1.2 aufgeführten sulfathaltigen Mischungen können durch Röntgenstrahlen keine Boratradikale erzeugt werden. Das gilt für jedes Stadium der thermischen Vorbehandlung. Die in Abschnitt 3.1.3 genannten Proben verhalten sich analog. Beim borat-dotierten Calciumcarbonat läßt sich das Boratradikal nur durch Bestrahlung, jedoch nicht durch thermische Behandlung erzeugen.

In den folgenden Abschnitten dieser Arbeit wird versucht, die Eigenschaften des Boratradikals und seine Bildungsweise dem Verständnis näher zu bringen.

4. Kennzeichen der radikalhaltigen Präparate

Die BO_3^{2-} -haltigen Präparate sind gekennzeichnet durch eine blaue Farbe, ESR-aktive Zentren und die Fähigkeit, Wasser zu Wasserstoffperoxid zu oxidieren.

4.1 $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Präparate

4.1.1 Absorption im visuellen Bereich

Werden Mischungen $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot 15\text{-}30 \text{ K}_2\text{CO}_3$ längere Zeit bei 750-800°C getempert, bilden sich aus dem feinpulvrigen Ausgangsmaterial transparente, bläuliche Kristallplättchen, die sich röntgenographisch als K_2CO_3 identifizieren lassen. Die Kristalldimensionen betragen im Mittel $0.5 \cdot 0.3 \cdot 0.1 \text{ mm}^3$. Im Mikro-Spektralphotometer (Beckmann MS 1206) liefern diese Plättchen eine Absorptionsbande, deren Maximum bei 675 nm liegt (Abb. 4.1.1). Taylor et al. (1) haben an einem boratreichen Präparat die diffuse Reflexion gemessen und das entsprechende Maximum bei 633 nm gefunden.

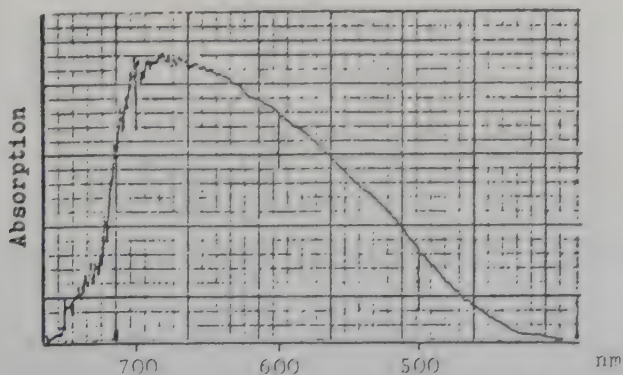


Abb. 4.1.1-1 Absorptionsspektrum von blauem $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot 15\text{K}_2\text{CO}_3$

Die Absorption erstreckt sich über einen großen Wellenlängenbereich, eine Erscheinung, die für radikalhaltige Festkörper typisch ist. Ultramarin z.B. liefert eine ähnlich breite Absorptionskurve (9,10). Weitergehende Informationen lassen sich aus der ziemlich gleichförmig verlaufenden Absorptionslinie nicht gewinnen.

4.1.2 ESR-Spektroskopie

X-Band-(9.5 GHz)-Elektronenspinresonanzmessungen liefern von pulverförmigen Proben eine 5-Linien-Absorptionskurve, deren 1.Ableitung in Abbildung 4.1.2 gezeigt wird.

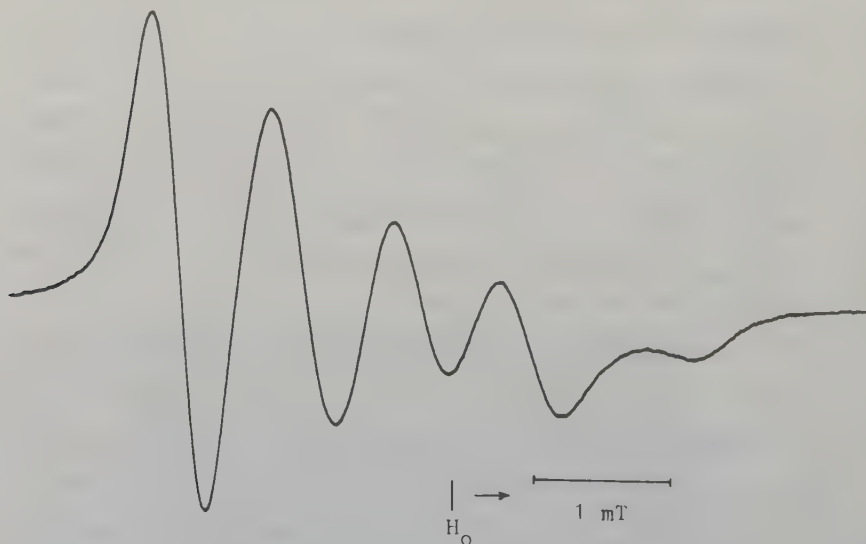


Abb. 4.1.2-1 ESR-Spektrum von $K_5B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$ 740°C 2d

Obwohl das ESR-Spektrum des $K_3B_3O_6/K_2CO_3$ -Systems bereits von Taylor 1971 (1) analysiert worden war, wurde mit Hilfe eines Simulationsprogramms (siehe A-4.1.2), das auf einer von E.W.Stone und A.H.Maki (11) beschriebenen Methode beruht, das Spektrum nachgestellt. Unter Berücksichtigung des natürlichen $^{10}B/^{11}B$ -Isotopenverhältnisses wurde die in Abbildung 4.1.2-2 dargestellte Anpassung erzielt.

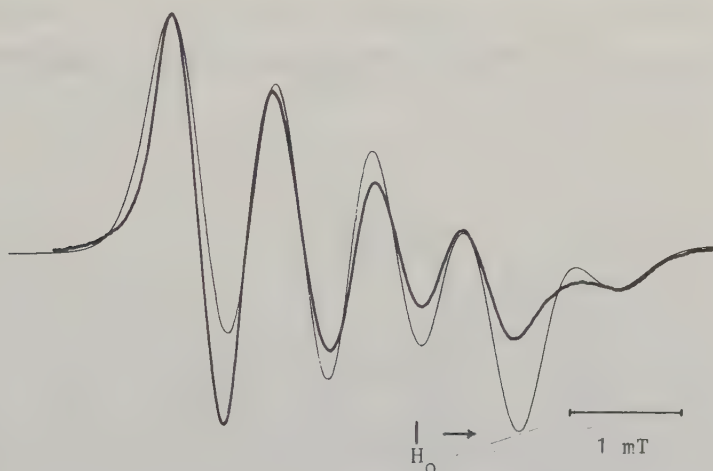


Abb. 4.1.2-2 Simulation des ESR-Spektrums von $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$ 740°C 2d; die dick ausgezogene Linie ist das experimentelle Spektrum, die dünne Linie stellt das simulierte Spektrum dar.

Im Hochfeldbereich konnte die Amplitudenanpassung nicht weiter optimiert werden. Die von Taylor angegebenen Parameter mußten etwas abgeändert werden. Wie bei Taylor mußten 3 Hauptachsen gewählt werden (g-Faktoren: 2.0103, 2.0097, 2.0077). Die g-Faktoren sind deutlich größer als die des freien Elektrons (2.0023). Die ausführliche Tabelle mit den ESR-Parametern ist im Abschnitt 4.2 enthalten.

Das Spektrum wird im wesentlichen von der Überlagerung der Quartetts der durch den ^{11}B -Kern ($I = 1.5$) induzierten Hyperfeinstruktur bestimmt. Der mit 20% Anteil vorhandene ^{10}B -Kern ($I = 3$) führt wegen des hohen Kernmoments und der relativ kleinen Kopplungskonstante zu einer Hyperfeinstruktur, die im X-Band nicht mehr aufgelöst werden kann.

Dieser Sachverhalt wird durch Abbildung 4.1.2-3 verdeutlicht. Sie zeigt das Spektrum, das man erhielte, wenn die Linienbreite nur etwa 1/50 des experimentellen Wertes betrüge.

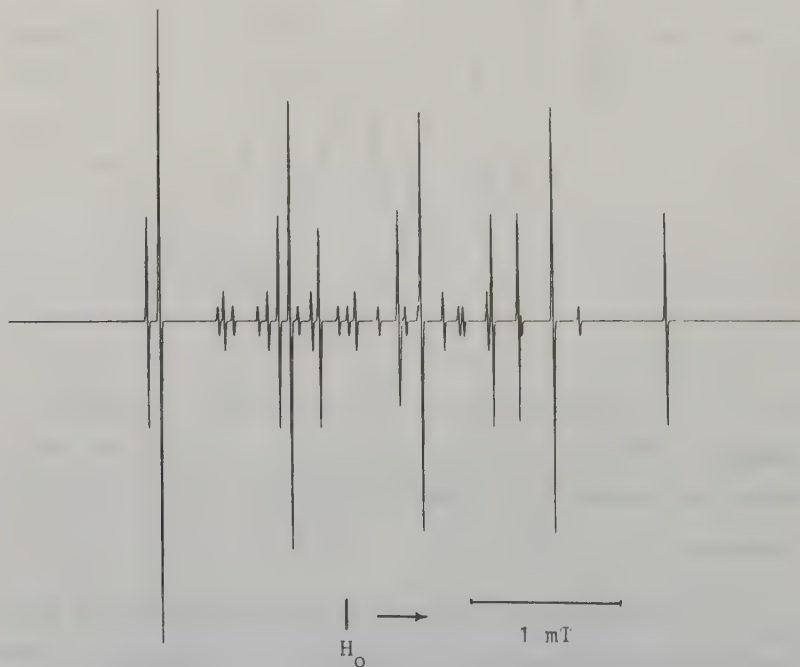


Abb. 4.1.2-3 Simulation des ESR-Spektrums von $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot 15\text{K}_2\text{CO}_3$, 740°C 2d; die zwölf intensiven Linien (auf der Tieffeldseite sind zwei Linien überlagert) werden durch den ^{11}B -Kern verursacht, der ^{10}B -Kern erzeugt die drei Septetts (schwache Linien)

Da Kohlenstoff und Sauerstoff einen vernachlässigbaren Anteil an Isotopen mit $I \neq 0$ aufweisen, stellt sich nur noch die Frage nach dem Einfluß des Alkaliatoms. Tabelle 4.1.2-1 enthält die Werte für Kernmomente und s-Orbital-Kopplungen für Alkalimetalle (12) und Bor (13).

Tab. 4.1.2-1

Kernmomente und s-Orbital-Kopplungen für Alkalielemente und Bor

Isotop	natürlicher Anteil %	Kernmoment I	s-Orbital-Kopplung [mT]
${}^6\text{Li}$	7.42	1	5.4
${}^7\text{Li}$	92.58	3/2	14.3
${}^{23}\text{Na}$	100	3/2	31.7
${}^{39}\text{K}$	93.1	3/2	8.3
${}^{85}\text{Rb}$	72.15	5/2	36.3
${}^{133}\text{Cs}$	100	7/2	82.5
${}^{10}\text{B}$	19.6	3	24.2
${}^{11}\text{B}$	80.4	3/2	72.5

Wie die Tabelle zeigt, ist die Kopplung beim ${}^{39}\text{K}$ fast neunmal kleiner als beim ${}^{11}\text{B}$, sodaß dieses Alkalielement im ESR-Spektrum nicht mehr in Erscheinung tritt. Im Gegensatz dazu haben alle übrigen Alkaliatome höhere Kopplungen und meist höhere Kernmomente, was zur Folge hat, daß im X-Band eine derart linienreiche Hyperfeinstruktur nicht mehr aufgelöst werden kann. In Abbildung 4.1.2-4 sind die Spektren der Systeme $\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot x\text{M}_2\text{CO}_3$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) zum Vergleich zusammengestellt.

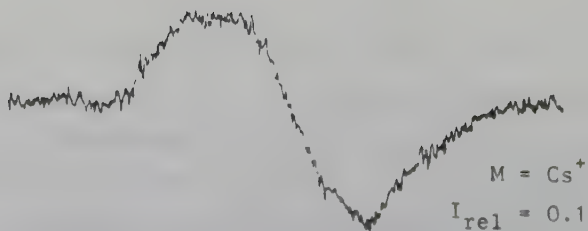
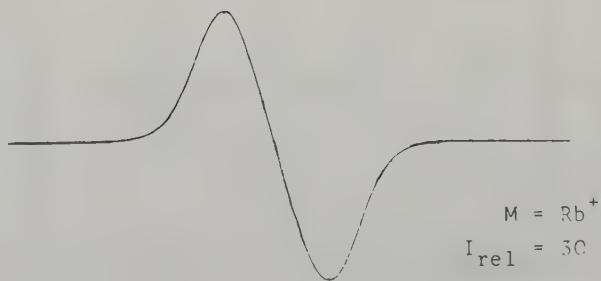
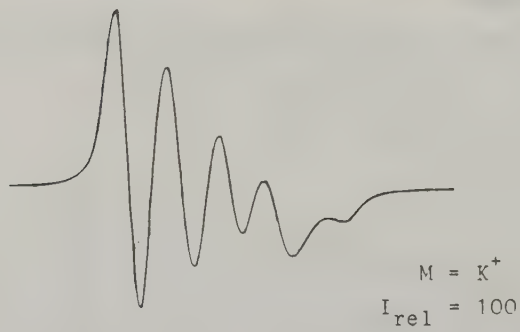
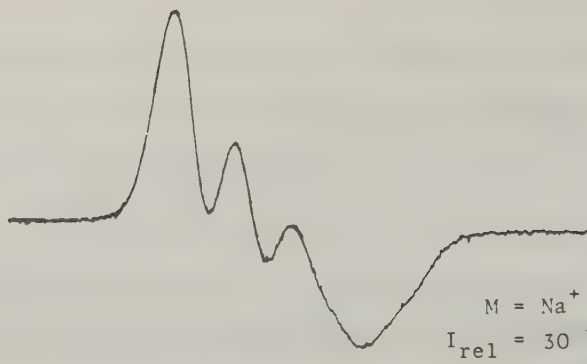


Abb. 4.1.2-4 ESR-Spektren von $\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot x\text{M}_2\text{CO}_3$

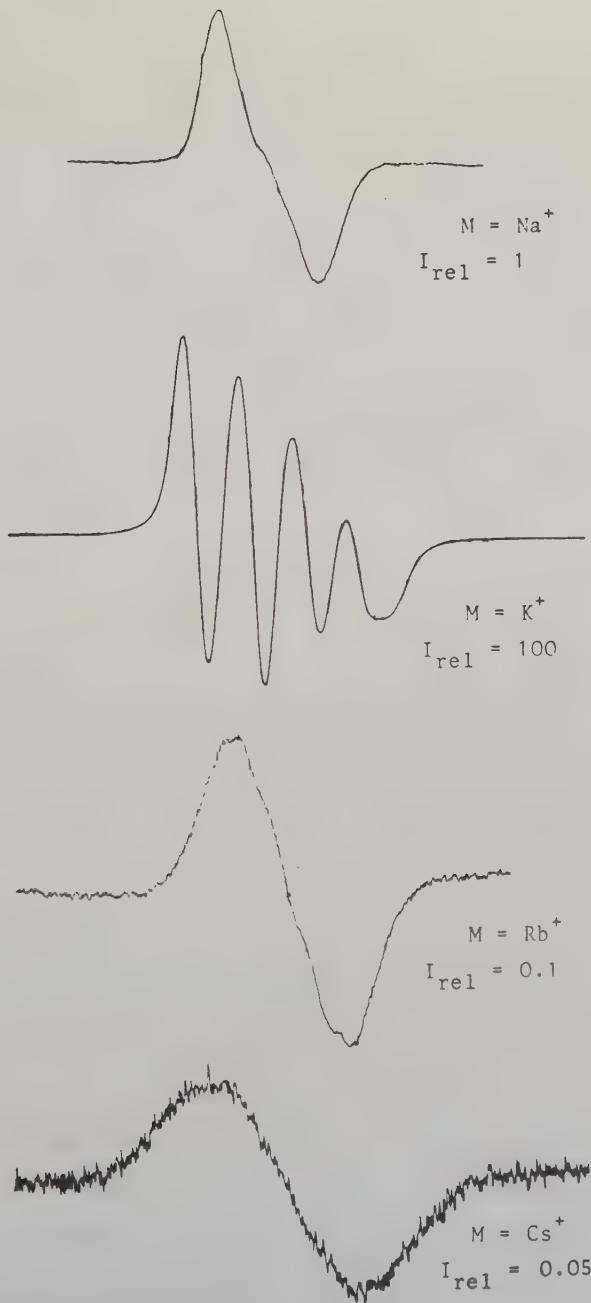


Abb. 4.1.2-5 ESR-Spektren von $M_3B_3O_6 \cdot xM_2SO_4$

Abbildung 4.1.2-4 macht noch einmal deutlich, daß mit Kaliumionen die höchste Radikalkonzentration erreicht wird. Das gilt auch für die entsprechenden Sulfat-Mischungen, deren ESR-Spektren in Abbildung 4.1.2-5 zu sehen sind.

Da Kaliumverbindungen die höchsten Spindichten und die am besten aufgelösten ESR-Spektren liefern, erschien es ratsam, dieses Stoffsystem für die weiteren Untersuchungen mit Vorrang heranzuziehen.

4.1.3 IR-Spektroskopie

Da die maximalen Spindichten bei ca. 10^{-4} mol Spins/mol Anionen liegen, schien es den Versuch wert, mittels Transmissions-IR-Spektroskopie die BO_3^{2-} -haltigen Proben zu untersuchen.

Trotz sorgfältiger Anfertigung von Meß- und Referenzproben ließ sich im Differenz-Spektrum kein Hinweis auf eine von Borat oder Carbonat abweichende Spezies erkennen.

Auch Fourier-Transform-IR-Spektroskopie liefert weder im Transmissions- noch im Reflexionsverfahren willkürfrei deutbare Ergebnisse.

4.1.4 ESCA-Spektroskopie

Messungen in der C_{1s} , O_{1s} und K_{2p} -Region ergaben zwar plausible, aber nicht sehr beweiskräftige Ergebnisse. So zeigte sich, daß das Carbonation unverändert bleibt, während ein Teil des Sauerstoffs die Oxidationsstufe -1 zu haben scheint. In der K_{2p} -Region treten keine signifikanten Änderungen auf.

Da mit ESCA praktisch nur die Oberfläche einer Probe erfaßt wird, besteht bei der relativ hohen Reaktivität der Proben die Gefahr der Artefaktbildung. Damit verblieb als spezifisches Meßverfahren nur noch die ESR-Spektroskopie, die dank der freundlichen Hilfsbereitschaft seitens des Instituts für biophysikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München sowie des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München für uns verfügbar war.

4.2 $K_3B_3O_6/K_2SO_4$ -Präparate

Die mit Kaliumsulfat gewonnenen Präparate zeigen eine große Ähnlichkeit mit dem Carbonatsystem: Im Absorptionsspektrum sind keine Unterschiede erkennbar. Im IR-Bereich deutet nichts auf andere Komponenten neben Borat und Sulfat hin. Das ESR-Spektrum, das in Abb. 4.2.-1 gezeigt ist, weist keine großen Unterschiede gegenüber Carbonat-Präparaten auf.

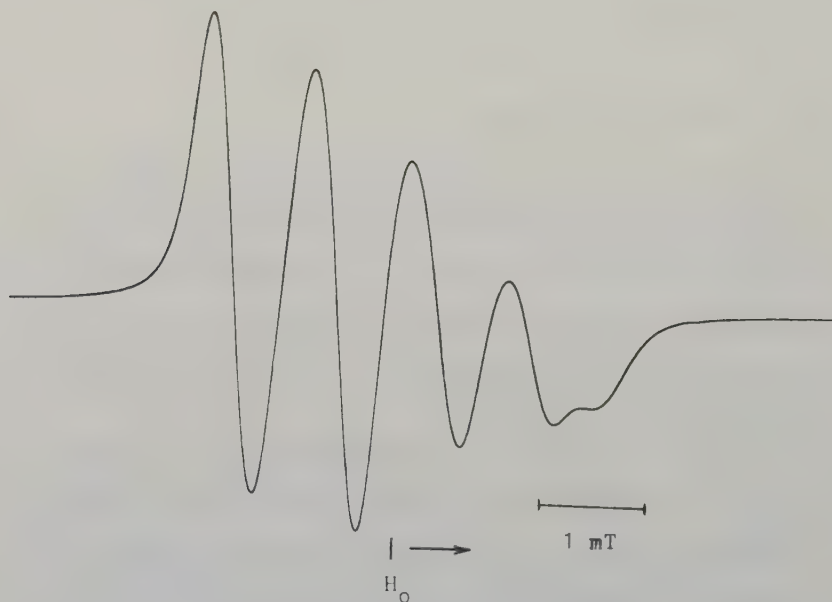


Abb. 4.2-1 ESR-Spektrum von $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2SO_4$ (1100°C 10 min)

Die Simulation des ESR-Spektrums, dessen Ergebnis in Abbildung 4.2.-2 graphisch wiedergegeben ist, lieferte ähnliche Parameter wie beim Carbonat-System.

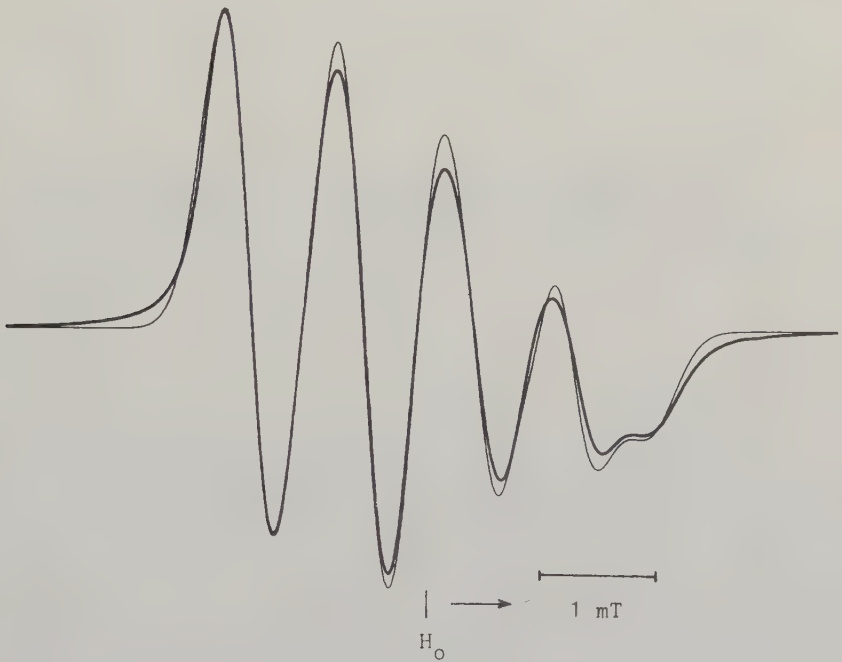


Abb. 4.2.-2 Simulation des ESR-Spektrums von $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2SO_4$ (1100°C 10 min); die dünne Linie stellt die berechnete Kurve dar

In der Tabelle 4.2-1 sind die bei der Simulation verwendeten Parameter neben den g-Faktoren für Sulfat- und Carbonat-Proben zusammengefaßt.

Tab. 4.2-1

g-Faktoren und ESR-Parameter für $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$ - und $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2SO_4$ -Präparate

ESR-Parameter		$K_3B_3O_6 \cdot 15K_2SO_4$	$K_3B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$
^{11}B	g_1	2.0104	2.0103
	g_2	2.0097	2.0097
	g_3	2.0087	2.0077
	$Int_{1;2;3}$	0.25 0.50 0.25	0.25 0.50 0.25
	$KK_{1;2;3}$	0.845 0.935 1.115	0.790 0.865 1.140
	$DH_{1;2;3}$	0.520 0.500 0.500	0.550 0.550 0.700
^{10}B	g_1	2.0104	2.0103
	g_2	2.0097	2.0097
	g_3	2.0087	2.0077
	$Int_{1;2;3}$	0.063 0.125 0.063	0.063 0.125 0.063
	$KK_{1;2;3}$	0.280 0.315 0.375	0.265 0.290 0.380
	$DH_{1;2;3}$	0.350 0.335 0.335	0.370 0.370 0.470

g = g-Faktor [-]

Int = relative Intensität [-]

KK = Kopplungskonstante [mT]

DH = Halbwertsbreite [mT]

Die für den ^{10}B -Kern zutreffenden Parameter sind nach den bei Taylor (1) genannten Beziehungen

Gl. 4.2-1

$$g(^{10}\text{B}) = g(^{11}\text{B})$$

$$\text{Int}(^{10}\text{B}) = 0.25 \text{ Int}(^{11}\text{B})$$

$$\text{KK}(^{10}\text{B}) = 0.3349 \text{ KK}(^{11}\text{B})$$

$$\text{DH}(^{10}\text{B}) = 0.669 \text{ DH}(^{11}\text{B})$$

aus den ^{11}B -Daten errechnet worden. Zur Prüfung, ob die Simulation dem wahren Sachverhalt hinreichend nahegekommen war, wurden Präparate hergestellt, in denen das Borisotop ^{10}B auf 93% angereichert war.

Die Abbildung 4.2-3 zeigt den Vergleich der experimentellen mit den simulierten ESR-Spektren, die mit den ^{10}B -Parametern der Tabelle 4.2-1 berechnet worden sind.

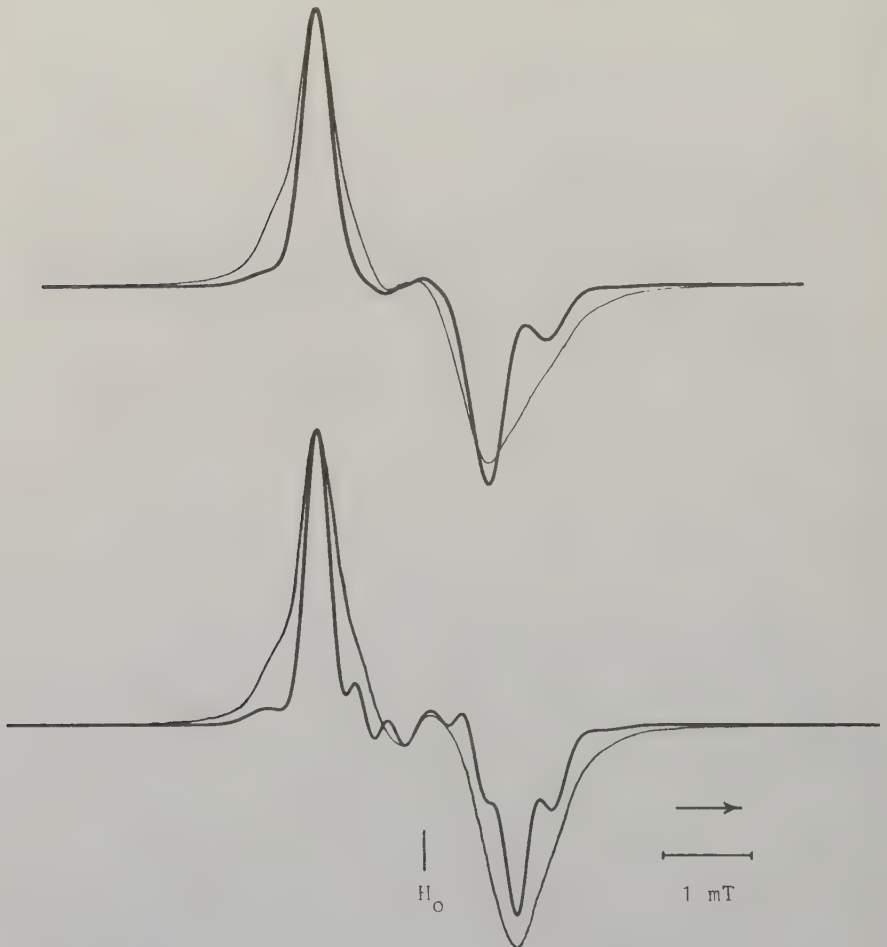


Abb. 4.2-3 ESR-Spektren von Präparaten, in denen ^{10}B auf 93% angereichert ist; die verstärkt gezeichnete Kurve stellt die Simulation dar; oben: $30\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_3^{10}\text{B}_3\text{O}_6$, 1000°C 5 min; unten: $30\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_3^{10}\text{B}_3\text{O}_6$, 1100°C 5 min

Aus den Ergebnissen des Kapitels 4 darf geschlossen werden, daß auch im Sulfat-System die von Eachus (2) bzw. Taylor (1) für das Carbonat-System angenommenen Boratradikale BO_3^{2-} vorhanden sind. Um eine Antwort auf die Frage nach der Art ihrer Entstehung zu finden, erschien es nunmehr notwendig, die Radikalkonzentration in den Präparaten quantitativ zu erfassen.

5. Zur Bestimmung der Boratradikal-Konzentration

Um die Vorgänge bei der Radikalbildung zu verstehen, wäre die Kenntnis quantitativer Zusammenhänge z.B. zwischen chemischer Zusammensetzung und Radikalkonzentration von grossem Wert.

Die an sich naheliegende photometrische Bestimmung des tiefblauen Radikals schied aus, weil an den polykristallinen Festkörpern Absorptionsmessungen sehr ungenau sind. Auf der anderen Seite konnte kein flüssiges Lösungsmittel für die blaue Radikalphase gefunden werden.

5.1 Phenolphthalin-Oxidimetrie

Auf der Suche nach einem Meßverfahren, mit dem sich die aus den ESR-Spektren errechneten Spindichten überprüfen lassen, wurde der Peroxid-Nachweis mittels Phenolphthalin nach Stamm und Schales (14) aufgegriffen. Hierbei wird im alkalischen Medium die Leukoverbindung Phenolphthalin zum Farbstoff Phenolphthalein umgesetzt. Da Boratradikale im alkalischen Milieu quantitativ Peroxid bilden,



war nur noch zu untersuchen, ob die oben genannte qualitative Methode auch für eine quantitative Bestimmung geeignet ist.

Wie in Abschnitt A-5.1 näher ausgeführt, konnte ein photometrisches Meßverfahren ausgearbeitet werden, das im Konzentrationsbereich von 10 bis 1000 ppb (bezogen auf die Masse) tauglich war. Abbildung 5.1-1 zeigt die Eichkurve für den angegebenen Meßbereich.

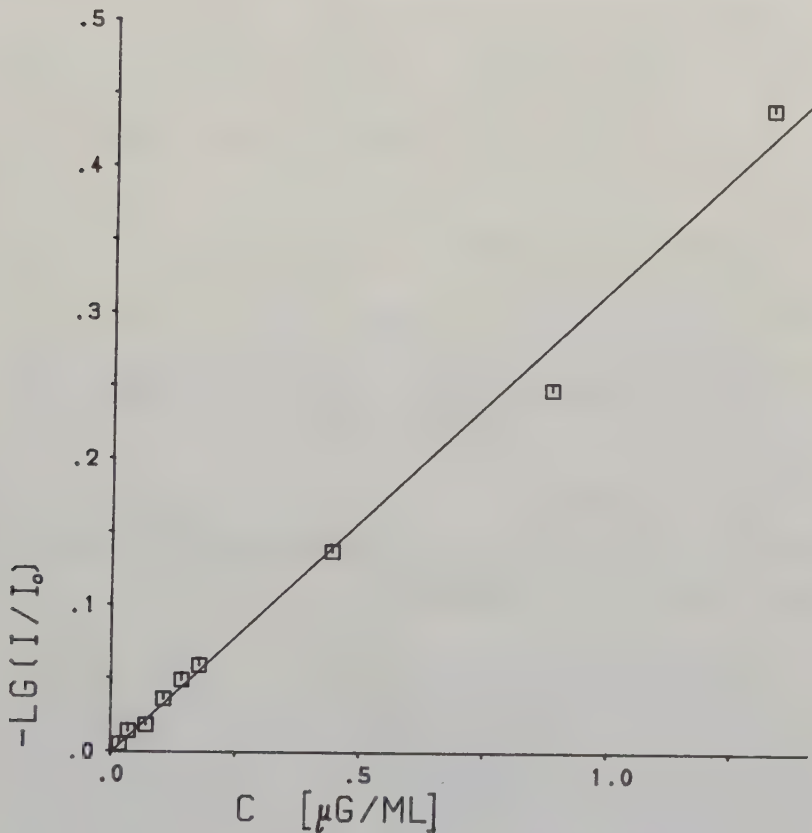


Abb. 5.1-1 Photometrische Eichkurve zur Peroxid-Bestimmung nach dem Phenolphthalin-Verfahren (Wertetabelle zum Diagramm siehe A-5.1)

Die Tabelle 5.1-1 enthält die Meßergebnisse von 7 verschiedenen Proben. Die Proben 1,2 und 3 haben entsprechend ihrer Temperzeit verschiedene Radikalkonzentrationen. Die Proben 4 und 5 zeigen, daß bei einem B/C-Verhältnis von 5:1 eine bei 900°C geschmolzene Mischung etwa die gleiche Spindichte besitzt wie eine bei 750°C 2 Tage lang getemperte Probe. Der mittlere Radikalmolenbruch beträgt $(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$. Bei einer Sulfat-Mischung hingegen wirkt sich eine höhere Temperatur deutlich auf die Radikalkonzentration aus. Die Spindichte der bei 1000°C getemperten Probe ist etwa doppelt so groß wie die der bei 850°C getemperten, obwohl letztere viel länger erhitzt wurde.

Tab. 5.1-1

Gemessene Spindichten mittels photometrischer Bestimmung von Peroxid

Probe	Spindichte [Spins/cm ³]	Radikal-Molenbruch [mole Spins/mol Anionen]
1. $K_3B_3O_6 \cdot 30K_2CO_3$, 750°C 3d	$9.0 \cdot 10^{17}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
2. " , 750°C 14h	6.3 "	0.98 "
3. " , 740°C 8h	4.4 "	0.70 "
4. $B_2O_3 \cdot 10K_2CO_3$, 900°C geschmolzen	12 "	2.0 "
5. $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$, 750°C 2d	14 "	2.2 "
6. $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2SO_4$, 850°C 17d	6.4 "	1.3 "
7. " , 1000°C 1d	13 "	2.5 "

5.2 Spindichtemessungen mit ESR

Für die Berechnung der Spindichte wurde angenommen, daß die Amplitude des Signals der 1. Ableitung linear von der Spindichte der untersuchten Probe, der Leistung der Mikrowellenfrequenz und der Verstärkung des Signals abhängt. Damit ergibt sich als Formel

$$\text{Gl. 5.2-1} \quad S = \frac{k A}{P G}$$

k = Gerätekonstante [Spins·mW·cm⁻⁴]
 A = Amplitude [cm]
 P = Leistung [mW]
 g = Verstärkung [-]

Die Konstante k wurde mit Hilfe von Lösungen bekannter Radikalkonzentration zu $1.8 \cdot 10^{21}$ Spins·mW·cm⁻⁴ bestimmt (siehe A-5.2). Bei den Versuchen wurde das stabile organische Radikal Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) eingesetzt. Bei der Messung konnte eine Wechselwirkung zwischen DPPH-Molekülen ausgeschlossen werden.

Aus experimentellen Gründen war es nicht möglich, die Absolutwerte der Spindichten exakt zu messen. Für unsere Fragestellung genügte es jedoch, gute Näherungswerte und zuverlässige Relativwerte zu erhalten.

K₃B₃O₆-Gemische mit K₂CO₃ wurden bereits von Taylor et al. (1) untersucht. Sie geben dafür Spindichten zwischen 10^{17} und 10^{18} Spins/cm³ bzw. etwa 10^{-4} mole Spins/mol Anionen an. Die vergleichbaren Proben, die in dieser Arbeit gemessen worden sind, lieferten gut übereinstimmende Werte.

6. Zur Abhängigkeit der Spindichten von der Zusammensetzung der Ausgangsmischungen

Die in $K_3B_3O_6/K_2CO_3$ bzw. K_2SO_4 -Mischungen auf thermischem Wege erzielbare Radikalkonzentration hängt vom Molenbruch des Trimetaborates in der Ausgangsmischung ab. Die Darstellung von $K_3B_3O_6$ ist in A-6. beschrieben. In den Abbildungen 6.-1 und 6.-2 ist der Zusammenhang zwischen der Spindichte und dem Molenbruch von Trimetaborat dargestellt.

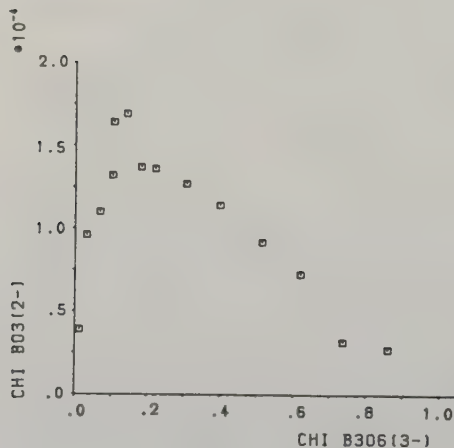


Abb. 6.-1 Spindichten in $K_3B_3O_6/K_2CO_3$ -Mischungen (bei $950^{\circ}C$ geschmolzen, 10 min, Abkühlung unter $500^{\circ}C$ innerhalb 1 min) in Abhängigkeit vom Molenbruch $B_3O_6^{3-}$

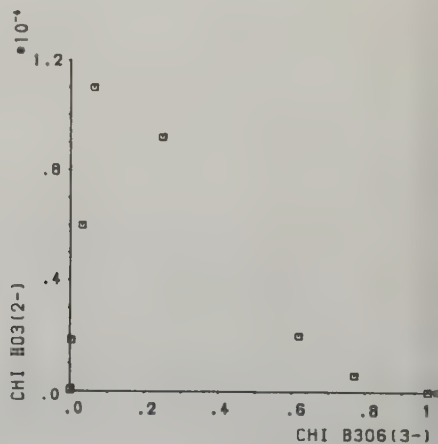


Abb. 6.-2 Spindichten in $K_3B_3O_6/K_2SO_4$ -Mischungen (bei $1100^{\circ}C$ geschmolzen, 15 min, Abkühlung unter $500^{\circ}C$ innerhalb 1 Min) in Abhängigkeit vom Molenbruch $B_3O_6^{3-}$

Die Kurven in den Abbildungen 6-1 und 6-2 zeigen qualitativ den erwarteten Verlauf, wenn man davon ausgeht, daß zur Radikalbildung sowohl Borat als auch Carbonat bzw. Sulfat erforderlich sind. Berücksichtigt man aber, daß der Molenbruch der Radikale maximal 10^{-4} erreicht, müßten die beobachteten Spindichten proportional zum Produkt $\chi_{K_3B_3O_6} \cdot (\chi_{K_2CO_3}(K_2SO_4))^n$ sein. Auf diesem Wege lassen sich die berechneten und die beobachteten Spindichten allerdings nicht gut angleichen.

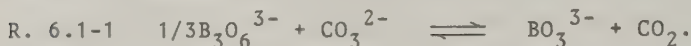
Geht man jedoch davon aus, daß die Radikalbildung nur über ein Zwischenprodukt erfolgen kann, dessen Molenbruch bedeutend größer ist als der des Radikals, lassen sich die Kurven der Abbildungen 6-1 und 6-2 befriedigend deuten: Bei der thermischen Umsetzung könnte im Gleichgewicht Orthoborat entstehen, das zu einem sehr geringen Anteil in das Radikalion umgewandelt wird. Für diese Umwandlung spielt - neben dem Oxidans - auch der Molenbruch an K_2CO_3 bzw. K_2SO_4 eine Rolle.

Derartige Betrachtungen haben jedoch nur dann einen Sinn, wenn sich bei der thermischen Prozedur Gleichgewichtsbedingungen eingestellt hatten. Entsprechende Messungen mit verschiedenen Aufschmelzzeiten haben ergeben, daß die bei den Abbildungen 6-1 und 6-2 angegebenen Temperaturen und Zeiten die Gleichgewichtseinstellung sicherten.

6.1 Die Berechnung relativer Spindichten in $K_3B_3O_6/K_2CO_3$ -

Mischungen nach thermischer Behandlung

Wie in der Einleitung zu Abschnitt 6. angedeutet, reagieren Trimetaborat und Carbonat nach



Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier und in den weiteren Gleichungen nur die Anionen aufgeführt. Das soll aber nicht den Eindruck erwecken, daß das Kation beliebig sein könnte. Die hier abgehandelten Beziehungen gelten nur für die Kalium-haltigen Systeme!

Steht das Kohlendioxid im Gleichgewicht mit dem CO_2 -Partialdruck der Luft, kann man formulieren:

$$Gl. 6.1-1 \quad K = \frac{[BO_3^{3-}]}{[B_3O_6^{3-}]^{1/3} [CO_3^{2-}]}$$

Außerdem wurde vereinfachend vorausgesetzt, daß die Molvolumina der in kondensierter Phase vorliegenden Verbindungen in erster Näherung gleich sind.

Der zweite Schritt zur Berechnung ist die Bildung des Radikals BO_3^{2-} . Hier ergab sich die Beziehung (Gl. 6.1-2), nach der die Carbonatkonzentration mit dem Exponenten 1/2 wirksam ist:

$$Gl. 6.1-2 \quad [BO_3^{2-}] = k [BO_3^{3-}] [CO_3^{2-}]^{1/2}$$

Die Berechnung der Molenbrüche, die in Abschnitt A-6.1 näher erläutert wird, lieferte Werte, die mit den beobachteten befriedigend übereinstimmen (Abb. 6.1-1).

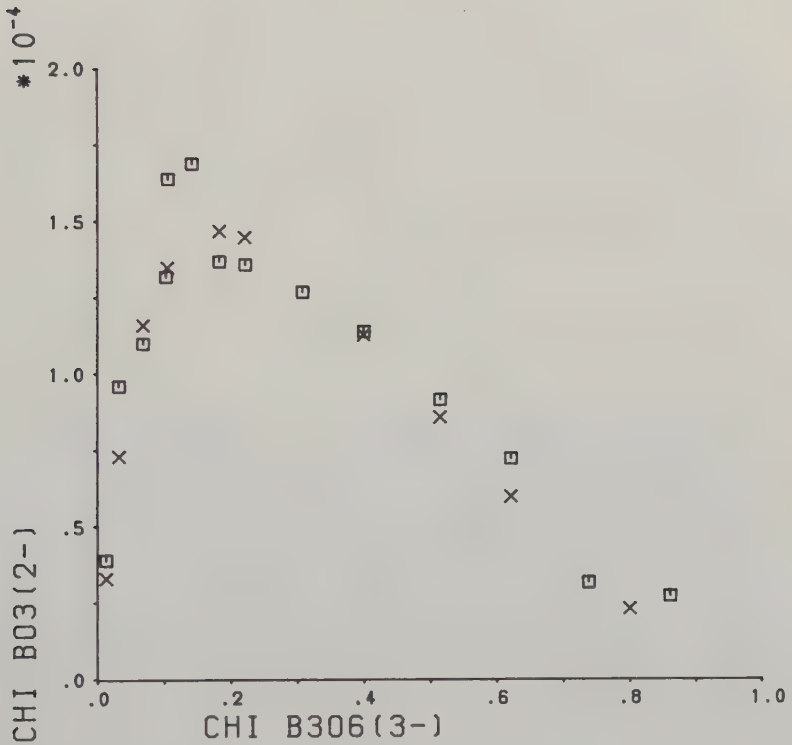
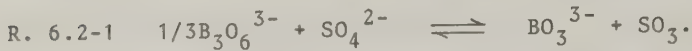


Abb. 6.1-1 Experimentelle (□) und berechnete (x) Radikal-Molenbrüche in Abhängigkeit vom Molenbruch $B_3O_6^{3-}$ im System $K_3B_3O_6/K_2CO_3$

6.2 Die Berechnung relativer Spindichten in $K_3B_3O_6/K_2SO_4$ - Mischungen nach thermischer Behandlung

Hier entsteht Orthoborat nach



Das System verhält sich so, als würde das entstehende SO_3 in der sulfathaltigen Schmelze gelöst bleiben. Der SO_3 -Dampfdruck ist vernachlässigbar klein. Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes kann man formulieren:

$$\text{Gl. 6.2-1} \quad K = \frac{[BO_3^{3-}][SO_3]}{[B_3O_6^{3-}]^{1/3}[SO_4^{2-}]} = \frac{[BO_3^{3-}]^2}{[B_3O_6^{3-}]^{1/3}[SO_4^{2-}]}$$

Für die Radikalbildung aus Orthoborat wurde angenommen, daß die Konzentration von BO_3^{2-} den Konzentrationen von Orthoborat und Sulfat proportional ist:

$$\text{Gl. 6.2-2} \quad [BO_3^{2-}] = k [BO_3^{3-}][SO_4^{2-}]$$

Auf die Berechnung des Radikalmolenbruches wird in A-6.2 näher eingegangen.

In der Abbildung 6.2-1 ist die Anpassung der berechneten Spindichten an die experimentellen Werte wiedergegeben.

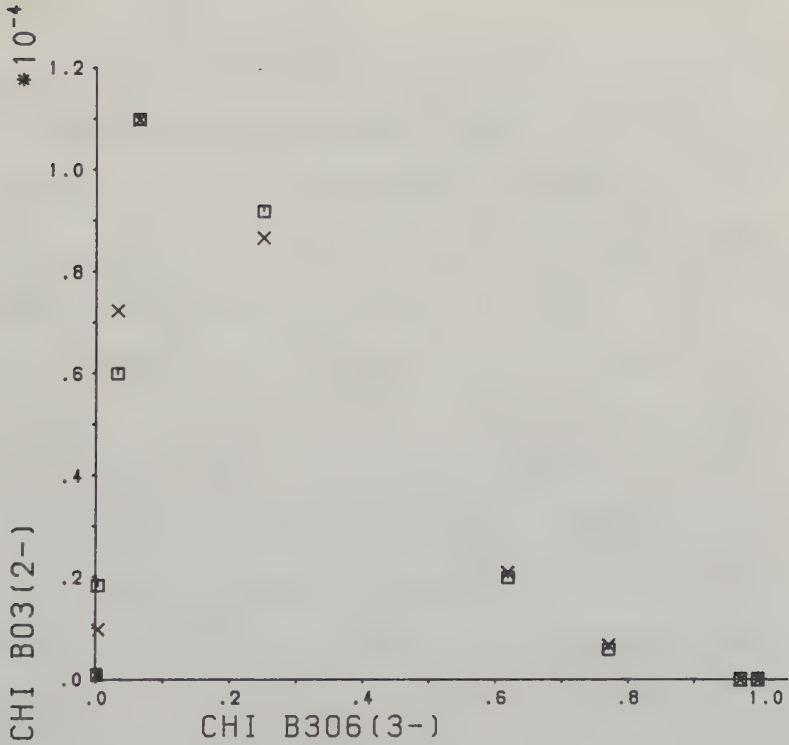
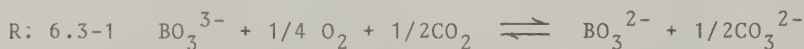


Abb. 6.2-1 Experimentelle (□) und berechnete (x) Radikalmolenbrüche in Abhängigkeit vom Molenbruch $B_3O_6^{3-}$ im System $K_3B_3O_6/K_2SO_4$

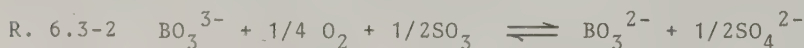
6.3 Diskussion der Spindichte-Berechnungen

Zwischen dem Carbonat- und Sulfatsystem besteht der Unterschied, daß ersteres bei der Orthoboratbildung Kohlendioxid an die Umgebung abgibt bzw. ins Gleichgewicht mit deren CO₂-Gehalt tritt, während bei letzterem das analog entstandene SO₃ in der kondensierten Phase verbleibt.

Für die Bildung des Radikalions läßt sich die folgende Reaktion ansetzen:



Für das Sulfat-System gilt sinngemäß



Die Gleichgewichte beider Reaktionen liegen weit auf der Seite der Edukte. Die Radikalkonzentration ist um Größenordnungen niedriger als die Konzentration der Reaktanden, die nach Gl. 6.1-2 und 6.2-2 zur Spindichte beitragen. Formal könnte diese Beziehung so gedeutet werden, daß ein Addukt (2 BO₃³⁻·CO₃²⁻) bzw. (BO₃³⁻·SO₄²⁻) gebildet wird, von dem nur ein geringer Bruchteil in das Radikal umgewandelt werden kann. Die Tatsache, daß der maximale Radikalmolenbruch im Carbonat-System etwa doppelt so groß ist wie derjenige im Sulfat-System (siehe Abb. 6.-1 und 2), könnte in Zusammenhang mit dieser Adduktbildung stehen.

Diese stark vereinfachende Deutung der in Abschnitt 6 erhaltenen Ergebnisse wird von Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Boratradikale gestützt.

7. Zur thermischen Stabilität Boratradikal-haltiger Systeme

7.1. Das System $K_3B_3O_6/K_2CO_3$

In Gegenwart von Luftsauerstoff setzt die Radikalbildung bei etwa 600°C ein. Die Gleichgewichtskonzentration ist in Pulvermischungen nach 1-2 Tagen erreicht. Bei höheren Temperaturen, bzw. beim Erreichen der Schmelztemperatur, läuft die Umsetzung 10-20-mal, bzw. etwa 1000-mal, rascher ab.

Werden radikalhaltige Mischungen an der Luft mehrere Tage bei ca. 550°C getempert, verschwindet die blaue Farbe. Dementsprechend sinkt das ESR-Signal unter die Nachweisgrenze.

In Abb. 7.1-1 sind die Stabilitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt.

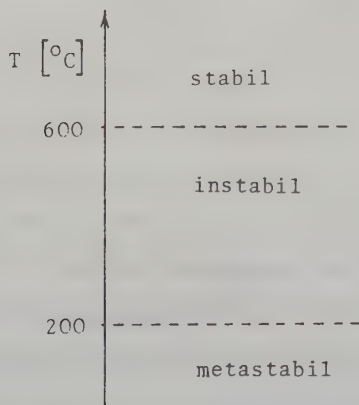


Abb. 7.1-1 Stabilitätsverhältnisse für das Radikal BO_3^{2-} im Kaliumborat/-carbonat-System

Wenn das Radikal verschwindet, muß die Reaktion 6.3-1 umgekehrt ablaufen, sodaß nach



Orthoborat und Kohlendioxid entsteht.

Diesem Reaktionsablauf entspricht, daß das Ausbleiben der Proben in sauerstofffreier Atmosphäre rascher erfolgt - selbst bei höheren Temperaturen, bei denen die Radikalbildung an Luft vorherrscht. Prinzipiell wäre aber auch nicht auszuschließen, daß die Rückumwandlung bis zum Trimetaborat abläuft, entsprechend



Da für diese Reaktion CO_2 benötigt wird, sollte sie z.B. unter Reinstickstoff nicht ablaufen können. Es hat sich aber gezeigt, daß die Proben in sauerstoff- und kohlendioxidfreier Atmosphäre besonders rasch ausbleichen.

Eine objektive Entscheidung, ob beim Bleichen der Proben Orthoborat oder Trimetaborat entsteht, ist nicht einfach zu fällen. Weder mit IR-Spektroskopie noch mit Röntgenbeugung lassen sich charakteristische Unterschiede erkennen, geschweige denn direkte Nachweise dafür gewinnen, daß die Radikalbildung auf der Anwesenheit von Orthoborat beruht.

Einen Hinweis liefert die Röntgenbestrahlung der Proben: Setzt man Mischungen von Trimetaborat und Kaliumcarbonat einer 30 keV-Bremsstrahlung aus, erfolgt eine für F-Zentren typische Verfärbung nach violett; im ESR-Spektrum tritt kein Signal auf. Haben die Proben eine längere Temperzeit bei 550°C hinter sich, dann werden sie, gleichgültig, ob sie vorher durch hohe Temperaturen gebläut waren oder nicht, durch Röntgenstrahlen blau

gefärbt, und sie liefern das für BO_3^{2-} charakteristische ESR-Signal. Damit scheint die Anwesenheit von Orthoborat für die Radikalbildung notwendig zu sein. Diese Aussage wird von den Befunden am Sulfat-System gestützt.

7.2 Das System $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{SO}_4$

Wie beim Carbonat-System können auch hier die blauen Proben durch Tempern bei etwa 500°C ausgebleicht werden. Unter vergleichbaren Bedingungen ist die Halbwertszeit des Radikalzerfalls rund halb so groß wie beim Carbonat-System. Werden gebleichte Proben mit Röntgenstrahlen behandelt, kommt es lediglich zur Bildung von F-Zentren, was durch die violette Farbe und das Fehlen eines ESR-Signals erkennbar ist. Offenbar ist hier der Abbau des Radikals nach



zu Trimetaborat vorherrschend; was einer Disproportionierung des Sauerstoffs des Boratradikals gleichkommt. Um in Analogie zum Carbonat-System Orthoborationen zu bilden, müßten Sulfationen oxidiert werden. Dies ist angesichts ihrer großen chemischen Stabilität (15) nicht zu erwarten.

Beim Zerfall des Radikalions könnte auch Peroxid entstehen. Gegen diese Möglichkeit spricht jedoch der Befund, daß in den gebleichten Proben der Peroxid-Nachweis mit Phenolphthalin negativ verläuft.

8. Zur Radikalbildung in Borat-dotiertem Calciumcarbonat

Eachus (2) hatte durch γ -Bestrahlung von Borat-dotiertem Calciumcarbonat ESR-aktive Zentren erzeugt, die er dem BO_3^{2-} -Radikal zuordnete. In dem von ihm publizierten ESR-Spektrum (Abb. 8.-1) ist das charakteristische Signal des Boratradikals von den Resonanzlinien des Carbonatradikals CO_3^- überlagert.

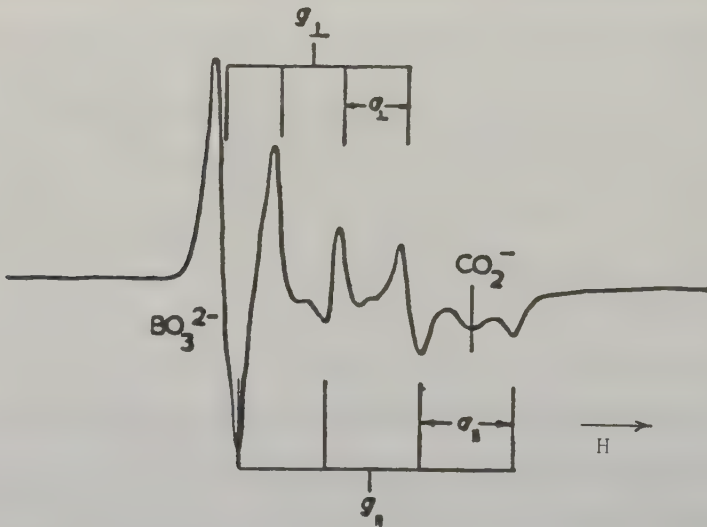


Abb. 8.-1 ESR-Spektrum von borathaltigem CaCO_3 nach γ -Bestrahlung bei 77 K (Eachus (2))

Das Carbonatradikal in dem von Eachus hergestellten Präparat war durch die Bestrahlung bei 77 K zustandegekommen. Die Nacharbeitung im Rahmen dieser Arbeit hat erwiesen, daß bei Raumtemperatur mit 30 keV-Bremsstrahlung ebenfalls das Boratradikal erzeugt wird (Abb. 8.-2).

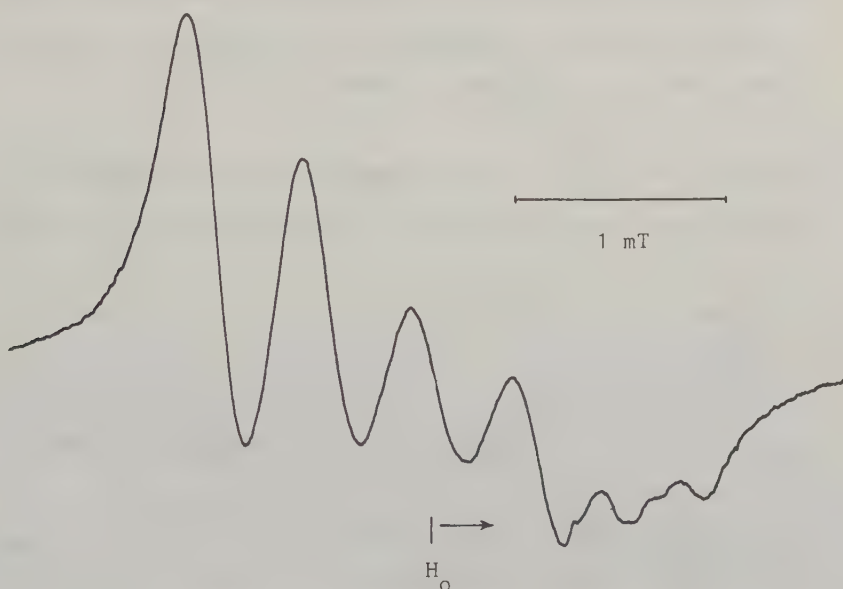


Abb. 8.-2 ESR-Spektrum von boratdotiertem Calciumcarbonat nach Röntgenbestrahlung bei Raumtemperatur

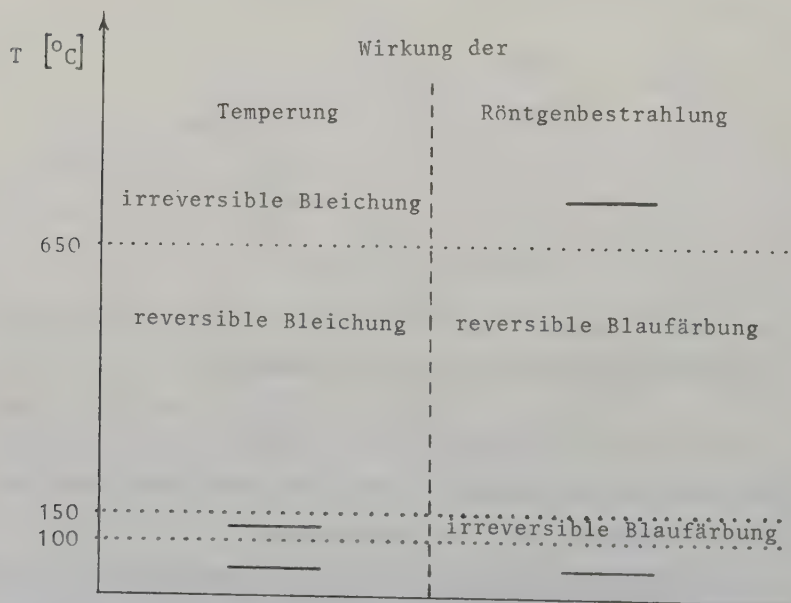
Die in den Abschnitten 6 und 7 aufgeworfenen Fragen nach der Rolle von Orthoborat bei der Radikalbildung betreffen auch das boratdotierte Calciumcarbonat.

Zu seiner Herstellung wird Borsäure gemeinsam mit Calciumchlorid im Molverhältnis 1:1.2 gelöst und durch Zugabe von Na_2CO_3 -Lösung die Fällung bewirkt. Das ausgewaschene Fällungsprodukt zeigt nach dem Trocknen bei Raumtemperatur keine Veränderung durch Röntgenstrahlen. Eine Blaufärbung d.h. Radikal-

bildung durch Bestrahlung wird erst nach einer Temperung bei 120°C (einige Stunden) möglich.

Durch Tempern bei 150°C bleichen die Präparate aus, können jedoch wieder durch Bestrahlung gefärbt werden. Dieser Zyklus läßt sich bis zu einer Bleichungs-Temperatur von 650°C wiederholen. Bei höheren Temperaturen wird die thermische Bleichung irreversibel. In Tabelle 8.-1 ist das oben beschriebene Verhalten graphisch dargestellt.

Tab. 8.-1 Einfluß der Temperatur auf die Röntgenstrahlen - induzierte Radikalbildung in boratdotiertem Calciumbarbonat



Röntgen-Diffraktogramme der boratdotierten CaCO_3 -Präparate zeigten unabhängig von der thermischen Behandlung oder der Röntgenbestrahlung keine erkennbaren Abweichungen von reinen Cacit-Proben. Dies weist darauf hin, daß die Konzentration des eingebauten Borats nicht um Größenordnungen höher sein kann als die nach dem Bestrahlen vorliegende Radikalkonzentration. Spindichtemessungen ergaben hierfür den Wert von $5 \cdot 10^{15}$ Spins/cm³, entsprechend einem BO_3^{2-} -Molenbruch von $3 \cdot 10^{-7}$.

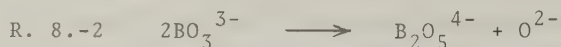
Es konnte nicht entschieden werden, ob bei der Bildung des boratdotierten CaCO_3 -Niederschlags Orthoborsäure, Polyborsäure oder das Tetrahydroxyboration eine Rolle spielen. Die Tatsache, daß der ungetemperte Niederschlag nicht auf Röntgenbestrahlung reagiert, könnte in der Weise gedeutet werden, daß zunächst B(OH)_4^- -Ionen an der Oberfläche der wachsenden Kristallite adsorbiert werden. Beim Einbau in das Kristallgitter könnte dann eine Dehydratisierung stattfinden, weil das trigonal-gebaute H_2BO_3^- leichter einen CO_3^{2-} -Platz einnehmen kann. Trocknung des Präparates bei Temperaturen über 100°C führt zur Reaktion des Borates mit einem in der Nähe befindlichen Carbonation, wobei Kohlensäure entweicht und Orthoborat und eine Anionenleerstelle gebildet werden:



Eine solche Leerstelle eignet sich als Falle für das Elektron, das bei der Bestrahlung aus dem BO_3^{3-} -Ion herausgeschlagen wird. Erwärmen auf Temperaturen zwischen 150 und 650°C bewirkt die Rekombination von Elektron und Radikal, womit der Ausgangszustand wiederhergestellt ist.

Bei Temperaturen über 650°C wird die Ausbleichung irreversibel. Es war nicht möglich, diesen Vorgang experimentell auf-

zuklären. Eine plausible Deutung könnte in der Bildung von Pyroborat nach



zu sehen sein. Bei Temperaturen über 650°C ist die Ionenbeweglichkeit im Calcitgitter ausreichend, um die erforderlichen Platzwechselvorgänge zu ermöglichen.

Versuche, auch die Strontium- und Bariumhomologen des strahlenempfindlichen Calciumcarbonats herzustellen, sind nicht gelungen. Es gibt einen Hinweis, daß es hierbei nicht zu einem Borat-Einbau gekommen ist: Während bei den Calcium-Präparaten der Borsäuremethylester-Nachweis - wenn auch schwach - positiv ist, fiel er mit den Strontium- und Barium-Präparaten negativ aus.

SrCO_3 und BaCO_3 kristallisieren im Aragonit-Typ. Die Kristalle zeigen keine nennenswerte Spaltbarkeit (16), im Gegensatz zum Calcit, der in der Rhomboederfläche eine ausgeprägte Spaltungsebene aufweist (17). Vielleicht ist diese Anisotropie der Gitterkräfte eine notwendige Voraussetzung für den Borat-Einbau.

9. Radikalbildung in ternären Mischungen $K_3B_3O_6/K_2CO_3/K_2SO_4$

In ternären Borat/Carbonat/Sulfat-Mischungen ändert sich die Radikalkonzentration mit dem K_2CO_3 -Anteil.

In Abbildung 9.-1 ist der Zusammenhang zwischen Spindichte und dem Molenbruch $\text{mole } K_2CO_3 / (\text{mole } K_2CO_3 + \text{mole } K_2SO_4)$ bei konstantem Boratanteil dargestellt.

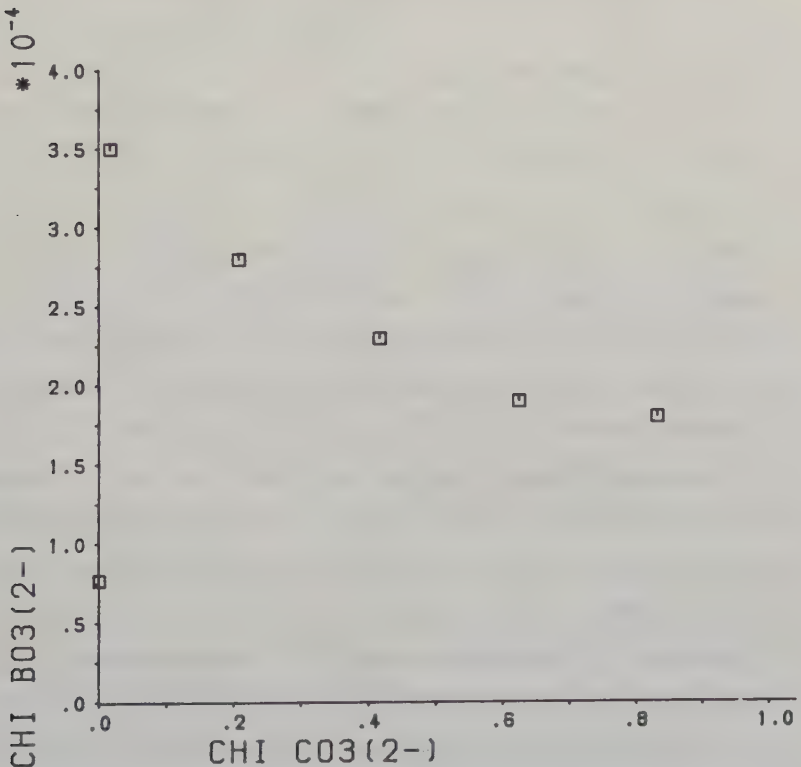


Abb. 9.-1 Abhängigkeit des Radikal-Molenbruches vom Molenbruch $\text{mole } K_2CO_3 / (\text{mole } K_2CO_3 + \text{mole } K_2SO_4)$ in $K_3B_3O_6/K_2CO_3/K_2SO_4$ -Mischungen. Für alle Mischungen gilt:
 $\chi^o_{K_3B_3O_6} = 0.0625$; $\chi^o_{K_2CO_3} + \chi^o_{K_2SO_4} = 0.9375$

Wie Abb. 9.-1 zeigt, führt ein geringer Carbonat-Anteil zu einer etwa 4.5-mal höheren Spindichte, verglichen mit dem Sulfat-System. Auch gegenüber dem Carbonat-System wird die Spindichte um den Faktor 1.6 erhöht.

Dieser Effekt tritt nur dann auf, wenn der Carbonat-Anteil erheblich kleiner ist als der Borat-Anteil. Bei der thermischen Behandlung derartiger Mischungen wird, entsprechend R. 6.1-1, das Carbonat bis auf einen geringen Rest für die Orthoboratbildung verbraucht.

Im Maximum der Radikalkonzentration der Abbildung 9.-1 entsteht somit eine $K_3B_3O_6/K_2SO_4$ -Mischung, die gegenüber dem reinen $K_3B_3O_6/K_2SO_4$ -System eine erhöhte Orthoboratkonzentration aufweist. Steigt in den ternären Mischungen der Carbonat-Anteil, muß das Radikal in einem Carbonat/Sulfat-Gemisch stabilisiert werden. Ein solches Gemisch scheint für die Ausbildung höherer Radikalkonzentrationen jedoch weniger geeignet zu sein als reines Kaliumsulfat.

Eine naheliegende Deutung wäre eine Konkurrenz zwischen den isosteren CO_3^{2-} - und BO_3^{2-} -Ionen beim Einbau in das K_2SO_4 -Gitter. Es könnten aber auch Wechselwirkungen zwischen K_2CO_3 und K_2SO_4 Einfluß auf die Konstitution der kristallinen Phase ausüben. Um eine solche Möglichkeit zu klären, wurden K_2CO_3/K_2SO_4 -Mischungen ohne Boratzusatz röntgenographisch untersucht.

Die Auswertung der Diagramme ergab, daß die thermische Behandlung - Tempern bei $800^{\circ}C$; Schmelzen bei $1050^{\circ}C$ - auf die Linienlagen keinen meßbaren Einfluß hat. In den relativen Intensitäten traten gewisse Verschiebungen auf. Es ließ sich jedoch zeigen, daß diese hauptsächlich auf Textureffekten beruhen.

Die in Frage kommenden Komponenten K_2CO_3 (Raumtemperatur-Form), α - K_2SO_4 (Hochtemperatur-Form) und β - K_2SO_4 (Raumtemperatur-Form) liefern jeweils sehr linienreiche Röntgendiagramme, sodaß Überlagerungen unvermeidbar sind. Die in Tabelle 9.-1 aufgeführten Linien wurden als entscheidende Kriterien für die Zuordnung der Röntgenreflexe verwendet.

Tab. 9.-1 d-Werte pm und relative Intensitäten von K_2CO_3 , α - K_2SO_4 und β - K_2SO_4

Stoff	ASTM-Nr.	d-Wert pm /relative Intensität					
K_2CO_3	16-820	283/100	279/85	239/25	263/20	231/18	
α - K_2SO_4	25-681	295/100	317/95	432/55	216/45	404/30	
β - K_2SO_4	24-703 A	290/100	300/69	289/64	208/33	223/16	

Die röntgenkristallinen Komponenten der thermisch behandelten Proben erwiesen sich bei hohen Carbonat-Molenbrüchen als β - K_2SO_4 und K_2CO_3 . Mit $\chi_{K_2CO_3} \leq 0.4$ ergaben sich keine Hinweise auf K_2CO_3 ; alle Linien entsprachen dem β - K_2SO_4 . α - K_2SO_4 , die Hochtemperaturform von K_2SO_4 , konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit den Angaben in der Literatur, nach denen α - K_2SO_4 bei gewöhnlichen Temperaturen nicht stabil ist; erst über $586^\circ C$ ist es beständig (18). HT-Formen können manchmal durch Zusatz von Substanzen stabilisiert werden, die mit der Raumtemperaturform nicht mischbar sind. So ist zum Beispiel $K_3Na(SO_4)_2$ (Glaserit) eine feste Lösung von Na_2SO_4 in α - K_2SO_4 (19). Deshalb wurde versucht, α - K_2SO_4 durch Zusatz von fremden Anionen zu stabilisieren (20); trotzdem war die Stabilität der HT-Form bei Raumtemperatur nur sehr gering. Da in unseren Gemischen mit K_2CO_3 eine Verunreinigung von

K_2SO_4 nur durch Anionen eintreten kann, ist bei der röntgenographischen Untersuchung im Hinblick auf (20) tatsächlich kein α - K_2SO_4 zu erwarten.

Für das Ausbleiben der K_2CO_3 -Linien bei relativ hohem Carbonatgehalt in der Mischung ist offenbar die für Alkalicarbonate typische schwache Tendenz zur geordneten Kristallinität verantwortlich. Von K_2CO_3 sind zwei Hochtemperatur-Modifikationen bekannt; die sich im wesentlichen in der Orientierung der CO_3^{2-} -Ionen unterscheiden. Diese Polymorphie wird für die Schwierigkeiten verantwortlich gemacht, die sich bei der Züchtung von K_2CO_3 -Einkristallen ergeben (21).

K_2CO_3/K_2SO_4 -Mischungen bilden nach den Ergebnissen der Röntgenuntersuchung keine kristallinen festen Lösungen. In den untersuchten Proben lag K_2SO_4 röntgenkristallin, K_2CO_3 , zumindest bei Molenbrüchen unter 0,4, dagegen röntgenamorph vor. Dies steht im Widerspruch zu dem Phasendiagramm (22), Abbildung 9.-2, in dem kein Eutektikum erkennbar ist, sondern ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Schmelzpunkten von K_2SO_4 und K_2CO_3 , was generell für feste Lösungen kennzeichnend ist.

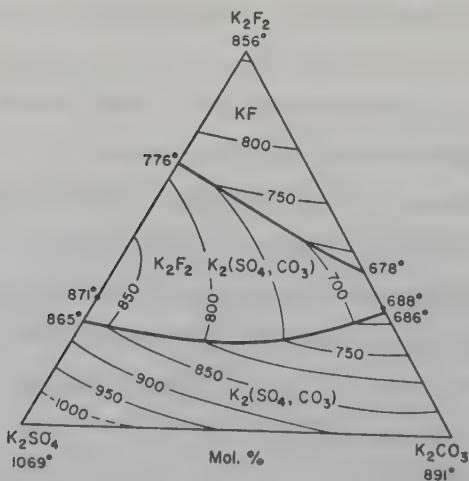


Abb. 9.-2

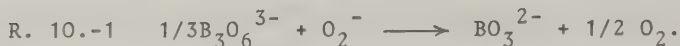
Phasendiagramm des
Systems $K_2CO_3/K_2SO_4/KF$
(22)

Die Boratradikalbildung im ternären System $K_3B_3O_6/K_2CO_3/K_2SO_4$ wird durch Carbonat-Anteile von mehr als 60 mol % auf die Spindichte des $K_3B_3O_6/K_2CO_3$ -Systems abgesenkt. Die mit geringen Carbonat-Anteilen erzielte Spindichteerhöhung wird durch steigenden Carbonat-Anteil in der Carbonat-Sulfat-Matrix wahrscheinlich wegen der Konkurrenz CO_3^{2-}/BO_3^{2-} wieder rückläufig.

Wenn diese Schlußfolgerung zutrifft, müßte eine Steigerung der Spindichte im K_2SO_4 -System möglich sein durch die Verwendung einer basischen Kaliumverbindung, die kein störendes Anion enthält.

10. Boratradikalbildung im K_2CO_3 - bzw. K_2SO_4 -System unter
Zusatz von KO_2 -

Kaliumhyperoxid kann mit Trimetaborat reagieren nach



Zur Stabilisierung des Radikals kommt es jedoch nur, wenn auch K_2CO_3 und/oder K_2SO_4 zugegen ist. Ein Vergleich der Spindichten zeigt, daß mit K_2SO_4 die höchste Radikalkonzentration entsteht (Tabelle 10.-1).

Tab. 10.-1

Spindichten nach thermischer Radikalbildung in KO_2 -haltigen Mischungen

Zusammensetzung der Mischung	thermische Behandlung	Spindichte [Spins/cm ³]	BO_3^{2-}
$15K_2CO_3 \cdot K_3B_3O_6 \cdot 3KO_2$	720°C 5 h an Luft stark gesintert	$1.2 \cdot 10^{18}$	$2.10 \cdot 10^{-18}$
$7.5K_2CO_3 \cdot 7.5K_2SO_4 \cdot$ $K_3B_3O_6 \cdot 3KO_2$	mit Gebläsebrenner geschmolzen	$1.9 \cdot 10^{18}$	$3.69 \cdot 10^{-4}$
$15K_2SO_4 \cdot K_3B_3O_6 \cdot 3KO_2$	1030°C geschmolzen in Sauerstoff	$6.4 \cdot 10^{18}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$
$15K_2SO_4 \cdot K_3B_3O_6 \cdot 9KO_2$	mit Gebläsebrenner geschmolzen	$2.5 \cdot 10^{18}$	$4.40 \cdot 10^{-4}$

Die in Sauerstoff behandelte Mischung wurde im HF-Ofen geschmolzen; der entsprechende Versuchsaufbau ist in A-10. zu finden.

In Gegenwart von Carbonat erhält man mit dem KO_2 -Zusatz keine Steigerung der Radikalkonzentration (vgl. entsprechenden Wert in Abb. 6.-1). Auch mit einer $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Matrix liegen die Werte nur unwesentlich höher.

In einer Mischung mit K_2SO_4 , in der aus $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$ und KO_2 entsprechend Gl. 10.-1 stöchiometrisch K_2BO_3 entstehen kann, wird ein relativ hoher Wert für den Radikalmolenbruch erzielt. Eine überstöchiometrische Beimengung an KO_2 (letzte Zeile in Tab. 10.-1) wirkt sich negativ auf die Radikalkonzentration aus. Hier würde selbst bei vollständiger Umsetzung des Trimetaborats zu "Orthoborat" noch überschüssiges KO_2 bzw. K_2O_2 verbleiben. In dem resultierenden ternären Gemisch $\text{K}_2\text{SO}_4/$ " K_3BO_3 " / " KO_2 " ist die Radikalbildung offensichtlich weniger begünstigt als in dem KO_2 -ärmeren System.

11. Das Verhalten von $K_3B_3O_6/K_2CO_3$ -Präparaten gegen ^{60}Co - γ -Strahlung

In Abschnitt 3.2 ist schon beschrieben worden, daß in den bei 550°C getemperten Borat/Carbonat-Mischungen durch 30keV-Bremsstrahlung Boratradikale erzeugt werden können. In Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Ing.O.Schindewolf vom Institut für Strahlenschutz, Neuherberg, wurden die oben genannten Präparate auf ihre Eignung als Dosimeter-Substanz geprüft. Hierzu wurde die Strahlendosis aus einer ^{60}Co -Quelle mit der Signalhöhe des ESR-Spektrums in Beziehung gesetzt.

11.1 Herstellung der Probekörper

Die in Neuherberg im Rahmen eines größeren Forschungsprogramms verwendeten Dosimeter-Substanzen werden für die Messungen zu zylindrischen Körpern mit 4.9 mm Durchmesser und 10 mm Länge gepreßt. Da die Kalium-Borat/Carbonat-Proben hygroskopisch sind, wurden sie unter Wasserausschluß gepulvert und mit verflüssigten Weichparaffin verrieben. Mit einem Paraffingehalt von etwa 50 Vol.% konnte eine vollkommene Hydrophobierung erzielt werden. Das so gewonnene Ausgangsmaterial ließ sich sehr gut zu den oben gekennzeichneten Zylindern verarbeiten.

11.2 Vorgänge, die mit der Boratradikalbildung bei der Einwirkung von ^{60}Co -Strahlung auf die $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{CO}_3$ /Paraffin-Probekörper konkurrieren

Da γ -Strahlen in den meisten Körpern Radikalbildungen auslösen, war zunächst zu prüfen, ob in den verwendeten Probekörpern, deren Boratgehalt nur einen Massenanteil von etwa 5 % ausmacht, eine im ESR-Spektrometer auswertbare BO_3^{2-} -Konzentration erzeugt wird. Vorproben ergaben, daß selbst nach hohen Strahlendosen nur das Boratradikal im ESR-Spektrum erscheint.

Um zu prüfen, ob vielleicht doch andere, kurzlebige Radikale entstehen, wurde eine reine K_2CO_3 -Probe bei Raumtemperatur mit 10 krd bestrahlt und unmittelbar danach spektroskopiert. Aus den Intensitäten des in Abbildung 11.2-1 wiedergegebenen Spektrums ergab sich eine Spindichte von $2 \cdot 10^{15}$ Spins/ cm^3 , entsprechend einem Spin-Molenbruch von $3 \cdot 10^{-7}$.

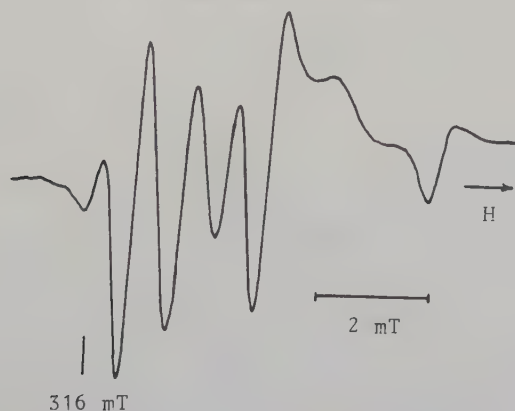


Abb. 11.2-1 ESR-Spektrum einer K_2CO_3 -Probe unmittelbar nach der Bestrahlung mit 10 krd ^{60}Co -Strahlung bei Raumtemperatur

Ein Vergleich mit Literaturangaben (2) zeigt, daß in der Probe das CO_3^- -Radikal gebildet worden ist. Nach einigen Stunden nimmt die Signalstärke auf weniger als 10% des anfangs gemessenen Wertes ab.

Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn K_2CO_3 /Paraffin-Proben der Bestrahlung ausgesetzt werden. Mit den $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$ / K_2CO_3 /Paraffin-Proben wurde eine Störung durch das Carbonatradikal auch bei sehr hohen Strahlendosen nicht festgestellt.

11.3 Einfluß der Proben-Vorbehandlung auf die Radikal- ausbeute bei ^{60}Co -Bestrahlung

Mit dem verwendeten ESR-Spektrometer (Varian E-3) waren für ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis Spindichten $\geq 10^{14}$ Spins/cm³ (entsprechend einem Radikal-Molenbruch von etwa 10^{-8} , bezogen auf die $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{CO}_3$ /Paraffin-Mischung) erforderlich. Deshalb wurden die $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Präparate bei 500°C nur solange getempert, bis die obige Spindichte erreicht war. Die Dauer des "Bleichtempens" hängt stark vom Sinterungsgrad der Präparate ab. In der Tabelle 11.3-1 sind die Daten der Ausgangsproben zusammengestellt.

Tab. 11.3-1 Aufbereitung und Spindichten von $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{CO}_3$ /Paraffin-Präparaten (Der Paraffinanteil betrug in allen Preßlingen 25 Gew.%, entsprechend etwa 50 Vol.%)

$\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$ ·x K_2CO_3 x =	Thermische Vorbehandlung				Radikalkonzentration			
	Rad.bildung		Rad.abbau		nach Rad.bild.		nach Rad.abbau	
	T[°C]	t[h]	T[°C]	t[d]	[Spins/cm ³]	BO_3^{2-}	[Spins/cm ³]	BO_3^{2-}
15	980 (Schmelze)	0.2	500	13	$1 \cdot 10^{18}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{14}$	$2.9 \cdot 10^{-}$
15	740	24	500	4	$9 \cdot 10^{17}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{15}$	$1.4 \cdot 10^{-}$
30	730	24	500	2	$8 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{14}$	$9.2 \cdot 10^{-}$

Die Tabelle zeigt, daß die Spindichten beim "Bleichtempnern" um den Faktor 10^2 - 10^4 abgenommen haben. Bei der geschmolzenen und der stark gesinterten Probe waren die hierfür erforderlichen Zeiten länger als bei der dritten Probe, die fast keine Sinterung gezeigt hatte. Die ESR-Spektren hatten vor und nach dem "Bleichtempnern" die gleiche Charakteristik; sie unterschieden sich lediglich in der Intensität des ESR-Signals.

Nach der ^{60}Co -Bestrahlung ergaben sich ESR-Spektren, die in den Abbildungen 11.3-1 bis -3 mit ihren relativen Intensitäten wiedergegeben sind.

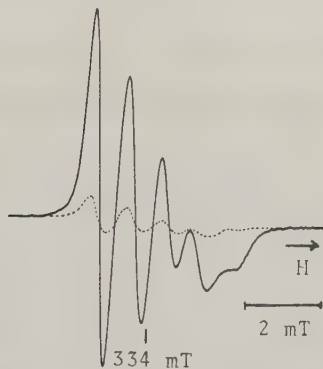


Abb. 11.3-1 ESR-Spektren von $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$, $980^\circ C$ geschmolzen, $500^\circ C$ 13d; untere Kurve: unbestrahlte Probe; obere Kurve: 50, 100, 1000 rd; (^{60}Co)

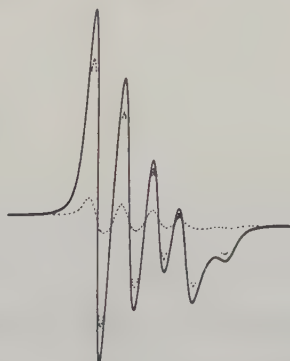


Abb. 11.3-2 ESR-Spektren von $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$, $740^\circ C$ 1d, $500^\circ C$ 4d; untere Kurve: 0/10 rd; mittlere Kurve: 50 rd; obere Kurve: 1 krd/1 Mrd; (^{60}Co)

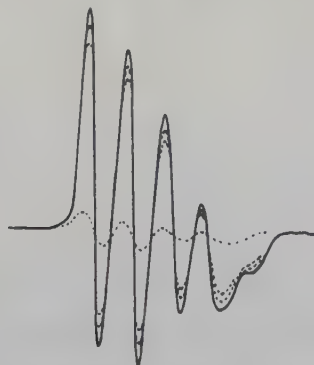


Abb. 11.3-3 ESR-Spektren von $K_3B_3O_6 \cdot 30K_2CO_3$, $730^\circ C$ 1d, $500^\circ C$ 2d; untere Kurve: 0 rd; obere Kurven: 50, 100, 1000 rd; (^{60}Co)

Das Diagramm der Abbildung 11.3-4 enthält die bei der Auswertung der vorstehenden ESR-Spektren ermittelten Spindichten.

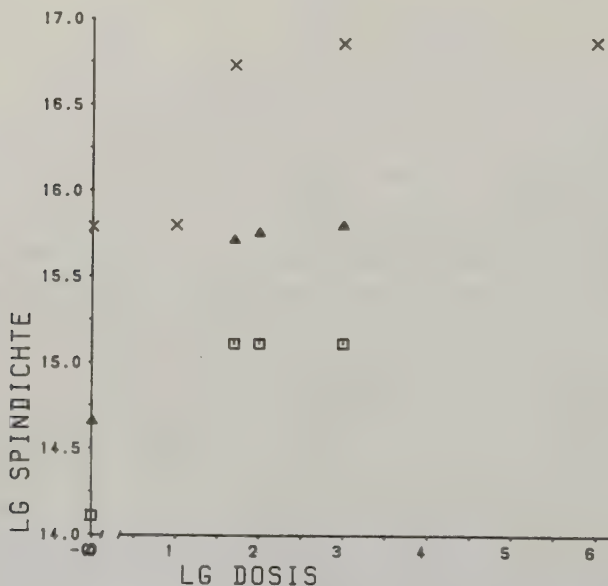


Abb. 11.3-4 Abhängigkeit der Spindichten von der Strahlendosis bei den Präparaten

- $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$, 980°C geschmolzen, 500°C 13d
- x " $\cdot 15K_2CO_3$, 740°C 1d, 500°C 4d
- ▲ " $\cdot 30K_2CO_3$, 730°C 1d, 500°C 2d

Die Änderung der Spindichte mit der Strahlendosis wies bei allen drei Proben die folgenden Gemeinsamkeiten auf:

1. Nach einer Dosis von 50 rd hat sich die Spindichte der Proben (Reihenfolge der Tabelle 11.3-1) um die Faktoren 10.0, 8.7 und 11.1 (Mittelwert 9.9 ± 1.0) erhöht.
2. Eine Steigerung der Strahlendosis bewirkt nur mehr eine unwesentliche Erhöhung der Spindichten.

3. Obwohl nur für die zweite Probe ein Meßwert bei einer Dosis von 10 rd vorliegt, muß generell in Erwägung gezogen werden, daß die strahlenbedingte Radikalbildung erst nach einer Inkubationsperiode einsetzt.

Diesen Gemeinsamkeiten steht als Unterschied gegenüber, daß in Abhängigkeit von der Spindichte in den eingesetzten Proben der Absolutbetrag der Spindichtezunahme für ein und dieselbe Strahlendosis bei den verschiedenen Proben stark variiert.

Setzt man die Strahlendosis in Beziehung zur Zahl der erzeugten Radikale, erhält man für die pro mol Radikationen erforderliche Energie entsprechend unterschiedliche Werte:

Tab. 11.3-2 Energie pro mol strahlungserzeugter Radikale in den untersuchten Präparaten (Reihenfolge in Tab. 11.3-2 entspricht der in Tab. 11.3-1)

Radikal-Molenbruch		Zahl der in der Probe erzeug- ten Radikale	aufgenommene Strahlungsenergie pro mol Radikale [kJ]
vor der Bestrahlung	nach Bestr. mit 50 rd		
$2.9 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{15}$	250
$1.4 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{16}$	6.2
$9.2 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{15}$	65

Aus Tabelle 11.3-2 geht hervor, daß die Strahlendosis um-
so wirksamer ist, je größer die bereits vorhandene Radikal-
konzentration war. Es ist denkbar, daß bei Proben mit niedri-
gerer Radikalkonzentration ein Teil der Energie der γ -Stah-
lung für andere Radikalbildungen, die schließlich zur Wärme-

entwicklung führt, verbraucht wird. Ferner kann man annehmen, daß für die erwähnte Radikalbildung nur solche Borationen in Frage kommen, die beim Tempern bei 500°C noch nicht ihr Energieminimum erreicht haben. Wie in Abschnitt 7.1 bereits angesprochen, muß beim "Bleichtempnern" auch die Rückbildung von Trimetaborat in Betracht gezogen werden. Beim partiellen Abbau der Boratradikale kann somit Orthoborat als metastabile Zwischenstufe vorhanden sein und für die Bildung von Radikalen beim Bestrahlen die Ausgangsstufe darstellen. Mit dieser Vorstellung, nach der nur ein Teil des vorhandenen Borats durch Strahlung verändert werden kann, ließe sich auch zwanglos erklären, warum bei hohen Strahlendosen ein Sättigungswert für die Radikalkonzentration erreicht wird.

11.4 Möglichkeiten zur Ausdehnung der Spindichte/Dosis- Proportionalität bis in den Mrd-Bereich

Da für diese Untersuchungen nur eine beschränkte Meßzeit zur Verfügung gestanden war, konnte z.B. das Verhalten von Proben mit einer höheren Restkonzentration an Boratradikalen nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit geprüft werden. Es konnte jedoch experimentell gezeigt werden, daß die Zugabe von Additiven zur Probesubstanz in Mengen von 5 Gew.% die Dosiswirkung markant verändert.

Im Diagramm der Abbildung 11.4-1 ist die Wirkung solcher Zusätze wiedergegeben.

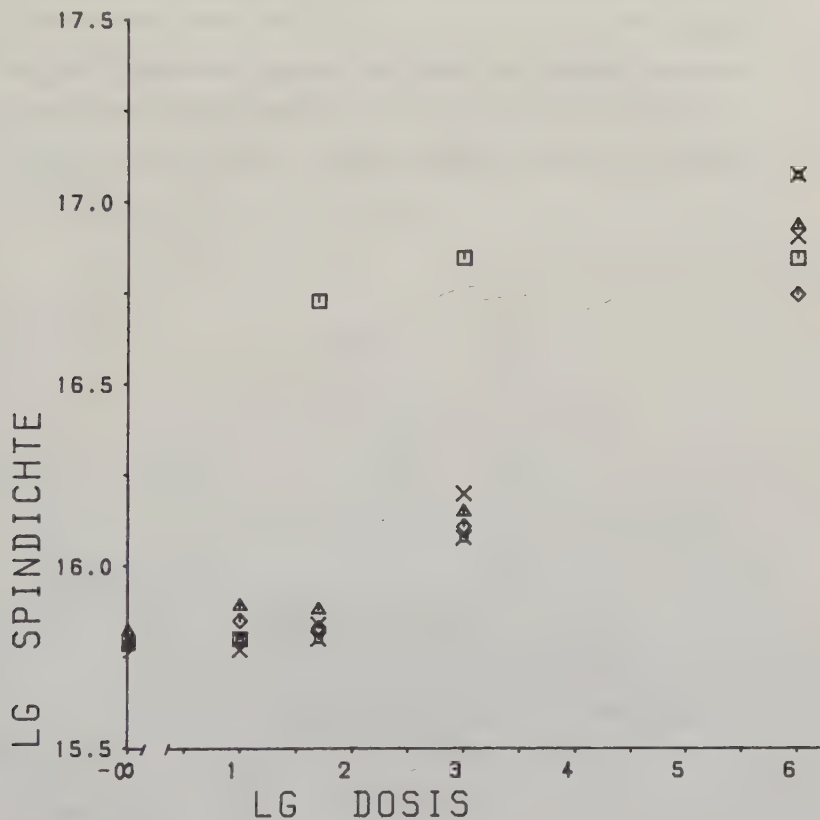


Abb. 11.4-1 Wirkung von 5 Gew. %igen Zusätzen von x Naphtalin, ▲ Anthracen, ◆ Graphit und x Bornitrid zu $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$ /Paraffin Proben (□ Vergleichsmessung) auf die Empfindlichkeit gegen ^{60}Co -Strahlung; das Borat/Carbonat-Gemisch wurde 2d bei $740^{\circ}C$, 4d bei $500^{\circ}C$ vorbehandelt

Wie das Diagramm zeigt, führen alle Additive im Dosisbereich von 50 bis 1000 000 rd zu einer nahezu linearen Beziehung zwischen Dosis und Spindichte.

Die Zusätze beanspruchen offensichtlich einen erheblichen Teil der Dosisleistung für sich, ohne dabei ESR-aktive Radikale zu bilden. In den ESR-Spektren werden nur die BO_3^{2-} -Radikale beobachtet. Stellvertretend für die Proben ist in Abbildung 11.4-2 das ESR-Diagramm der Probe mit 5 Gew.% Bornitrid-Gehalt wiedergegeben.

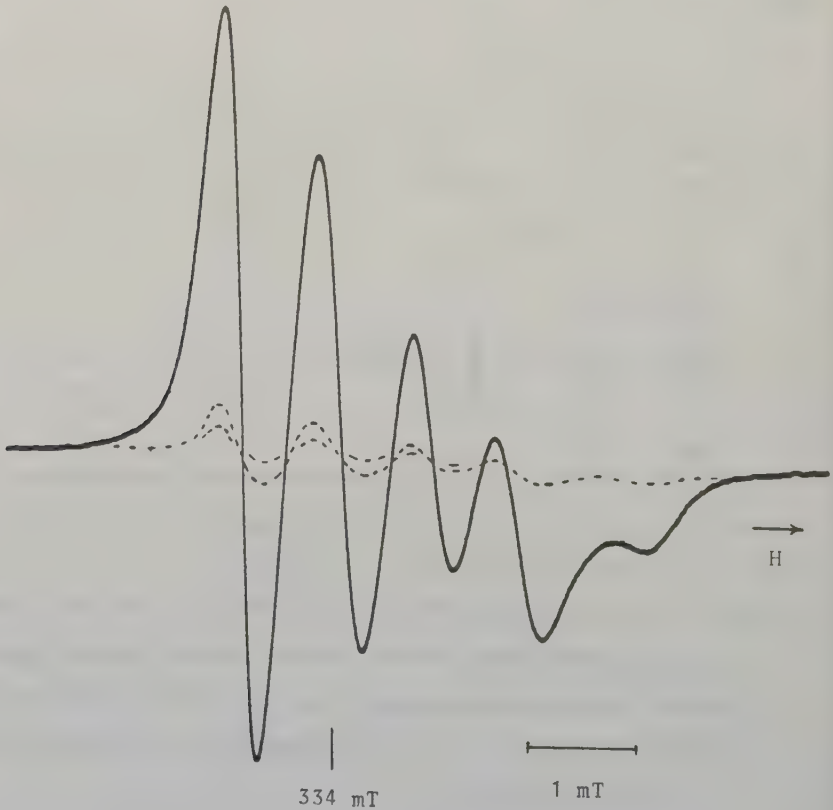


Abb. 11.4-2 ESR-Spektren von $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot 15\text{K}_2\text{CO}_3$, 740°C 1d, 500°C 4d + 5 Gew. % BN; untere Kurve: 0, 10, 50 rd; mittlere K.: 1 krd; obere K.: 1 Mrd; (^{60}Co)

Nach den vorliegenden Ergebnissen könnten die Borat-Systeme einen Beitrag zu jenen Dosimetersubstanzen darstellen, in denen das ESR-Signal als Strahlenmeßgröße ausgewertet wird. Interessant wäre in diesem Zusammenhang auch das boratdotierte Calciumcarbonat (vergl. Abschnitt 8.), weil es wegen seiner Unempfindlichkeit gegen den Wassergehalt der Luft leichter handzuhaben ist.

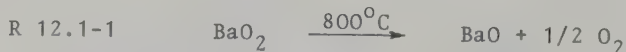
12. Versuch der Stabilisierung des Boratradikals in Erdalkalicarbonat bzw. -sulfat

Es gibt zwei Möglichkeiten, BO_3^{3-} oder BO_3^{2-} in die Erdalkaliverbindungen einzubauen. So kann man das Erdalkaliumkation und -anion in verschiedenen Ausgangsverbindungen einsetzen und durch Erhitzen die stabilere Erdalkaliverbindung entstehen lassen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Erdalkalicarbonate bzw. -sulfate mit dem $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$ zu schmelzen, sodaß bei der Rekristallisation eventuell Borat miteingebaut wird.

12.1 Thermische Behandlung von $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{BaSO}_4$ -Mischungen

In diesem Kapitel sollen auch Mischungen behandelt werden, in denen BaSO_4 erst bei hoher Temperatur entsteht. Ausgangsverbindung für Sulfat war hierbei immer K_2SO_4 . Die Bariumverbindungen waren BaO_2 und BaCO_3 .

BaO_2 schmilzt bei 450°C und gibt bei höheren Temperaturen Sauerstoff ab:



Der freiwerdende Sauerstoff könnte als Oxidationsmittel für BO_3^{3-} wirken.

Das BaCO_3 besitzt einen Schmelzpunkt von 1740°C bei 90 bar CO_2 . Bei Atmosphärendruck zersetzt es sich bei etwa 1400°C zu Bariumoxid:



Im Gemisch mit anderen Substanzen wird der Zersetzungspunkt gesenkt (23). Bariumoxid direkt einzusetzen ist ungünstig, weil

es sehr stabil ist (Schmelzpunkt 1923°C). Wenn es allerdings durch Zersetzung entsteht, fällt es so feinteilig an, daß eine Reaktion mit K_2SO_4 möglich ist.

In Tabelle 12.1-1 sind Mischungen aufgeführt, die mit dem Hochfrequenz-Ofen im Platintiegel geschmolzen wurden. Um die Oxidationswirkung zu verstärken, wurde die Reaktion im Sauerstoffstrom durchgeführt.

Tab. 12.1-1

Erzeugung von BaSO_4 im Boratgemisch mit dem HF-Ofen

Gemisch	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Dauer [min]	Farbe des Schmelz- kuchens
$\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot 15\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{BaCO}_3$	1100	8	schwach blau
" " " $\cdot 3\text{K}_2\text{O}$	1000	5	blau
" " $\cdot 15\text{BaO}_2$	1000	5	blau

Die blauen Festkörper wurden in Wasser entfärbt. Dies bedeutet, daß das Boratradikal in der Alkaliverbindung stabilisiert worden war. Der unlösliche Bestandteil wurde 10 min einer 30 kV-Bremsstrahlung (Wolfram-Anode) ausgesetzt. Dabei entstand nur eine violette Färbung, ein Hinweis, daß in BaSO_4 kein BO_3^{2-} erzeugt werden konnte.

In der folgenden Tabelle 12.1-2 sind die Mischungen zusammengefaßt, die im Korundtiegel mit einem Erdgas/Sauerstoff-Gebläse geschmolzen wurden.

Tab. 12.1-2

Bildung von BaSO_4 im Boratgemisch mit einem Sauerstoff-Gebläse

Gemisch	Farbe nach dem Schmelzen
$\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot 15\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{BaCO}_3$	hellbau
" " " $\cdot 3\text{KO}_2$	blau
" " $\cdot 15\text{BaO}_2$	gelblich

Im wässrigen Milieu verschwindet die Farbe. Bei einer Röntgen-Bestrahlung wurde das BaSO_4 kaum verfärbt. Lediglich die zweite Probe zeigte ein schwach graublaues Aussehen; der Versuch war aber schlecht reproduzierbar. Durch ESR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, daß eine entsprechende Probe eine geringe Spindichte von $8.7 \cdot 10^{16}$ Spins/cm³ besaß.

Das Signal besaß jedoch keine Ähnlichkeit mit dem von BO_3^{2-} in Alkalisulfaten bzw. -carbonaten (Abb. 12.1-1). Das Ba^{2+} -Kation könnte aber möglicherweise das Multiplett beeinflussen; 17,8 % des natürlichen Isotopengemisches von Barium besitzen einen Kernspin von $3/2$.

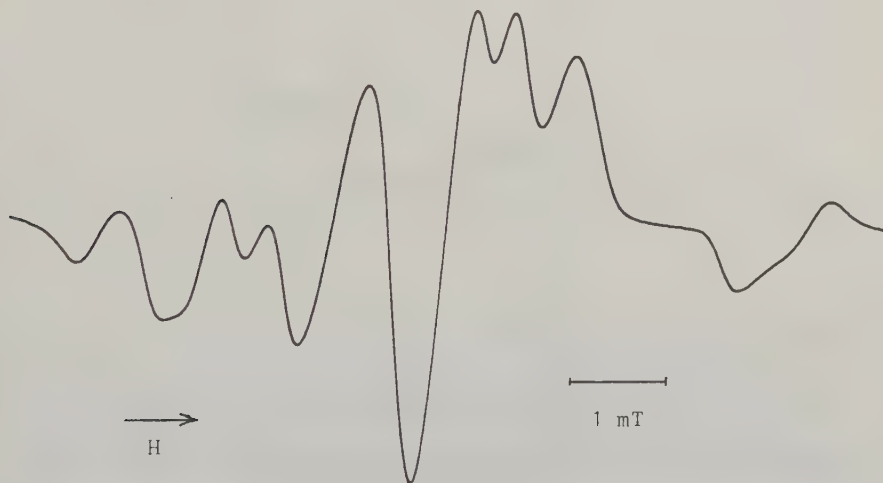


Abb. 12.1-1 ESR-Spektrum von $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot 15\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{BaCO}_3 \cdot 3\text{KO}_2$ im Sauerstoff-Gebläse geschmolzen, in Wasser unlöslicher Bestandteil 10 min der Röntgenstrahlung ausgesetzt.

In einer anderen Versuchsreihe wurde BaSO_4 direkt eingesetzt. Die thermische Behandlung eines Gemisches von $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{BaSO}_4$ ist schwierig, da BaSO_4 erst bei 1580°C schmilzt. Aus diesem Grund wurde K_2SO_4 zugesetzt, um das Aufschmelzen zu erleichtern; außerdem kann dadurch eine Radikalbildung angezeigt werden.

Die eutektische Mischung liegt bei etwa 30 mol % BaSO_4 und 70 mol % K_2SO_4 (siehe Abb. 12.1-2).

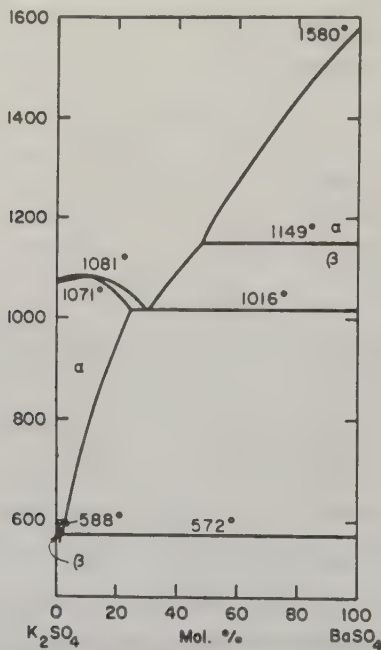
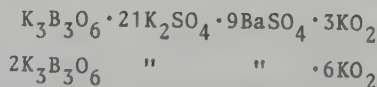


Abb. 12.1-2 Phasendiagramm von K_2SO_4 - BaSO_4 (24)

Die Mischungen wurden wieder mit dem Hochfrequenz-Ofen im Platintiegel unter Sauerstoff geschmolzen. Die Zusammensetzungen waren:



Die erstarrten Gemische waren nur schwach blau gefärbt. Da die Mischungen ohne BaSO_4 vergleichsweise hohe Spindichten haben, wirkt sich die Anwesenheit von BaSO_4 offenbar störend auf die Stabilisierung des Radikals aus. Das Ergebnis erklärt sich vielleicht durch die Tatsache, daß K^+ und Ba^{2+} praktisch

die gleichen Ionenradien besitzen. Deshalb kann wahrscheinlich K_2SO_4 nicht so gut kristallisieren. Die Röntgenbestrahlung führte zum gleichen Ergebnis wie bei reinem K_2SO_4 .

Auch mit den wesentlich höheren Temperaturen ($\approx 1500^\circ C$) des Erdgas-Sauerstoff-Gebläses konnte kein Einbau von BO_3^{2-} in das $BaSO_4$ -Gitter erreicht werden. Desgleichen ergab auch eine thermische Behandlung mit dem HF-Ofen an Luft mit verschiedenen Anteilen an KO_2 kein anderes Ergebnis.

12.2 Thermische Behandlung von Mischungen, die $CaSO_4$ bzw. $CaCO_3$ enthalten

Eachus et al. (2) haben durch Fällung von $CaCO_3$ in Gegenwart von Borsäure BO_3^{3-} in das Anionenteilgitter einbauen können und durch γ -Bestrahlung das Radikal erzeugt. In dieser Arbeit sollte versucht werden, das gleiche auf thermischem Wege zu erreichen.

In den Fällen, in denen $CaCO_3$ das Radikal stabilisieren sollte, wurde K_2CO_3 den Mischungen zugesetzt. Es diente als Substanz zur Herabsetzung der Schmelztemperatur, als Oxidionenquelle und als Indikator für die Radikalbildung.

Die Abbildung 12.2-1 zeigt das Phasendiagramm von K_2CO_3 - CaCO_3 .

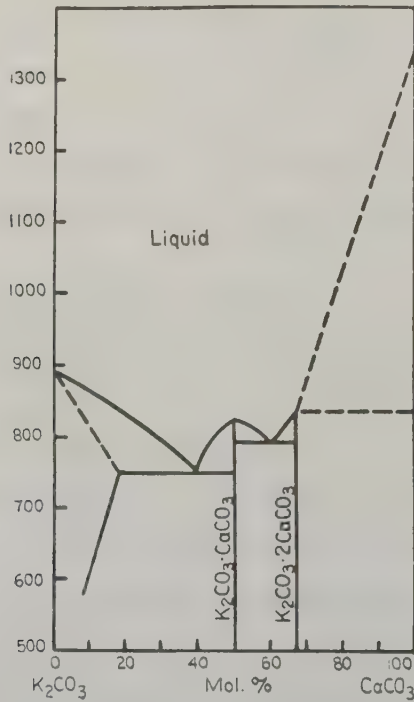


Abb. 12.2-1 Phasendiagramm von K_2CO_3 - CaCO_3 (25)

Die Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ wird Fairchildit genannt (26).

In der Tabelle 12.2-1 sind die Mischungen aufgeführt, die im Platintiegel mit einem HF-Ofen im Sauerstoffstrom geschmolzen wurden.

Tab. 12.2-1

Versuche zur Stabilisierung des Boratradikals in CaCO_3 , CaSO_4

Mischung	Farbe	nach Röntgen- bestrahlung
$\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot 45\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 15\text{CaCl}_2 \cdot 9\text{K}_2\text{O}$	farblos	schwach violett
" $\cdot 15\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 15\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{O}$	gelblich	farblos
" $\cdot 15\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{CaCO}_3 \cdot$ "	blau	schwach violett
" $\cdot 30\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 30\text{CaCO}_3$ "	"	" "

Der Schmelzkuchen des ersten Gemisches war farblos. Dies könnte daran liegen, daß die Chloridionen die entstehenden Radikale reduzieren, obwohl ein Oxidationsmittel (K_2O) zugesetzt wurde.

Durch Röntgenbestahlung des wasserunlöslichen Anteils der thermisch behandelten Mischungen konnten keine Boratradikalanionen erzeugt werden. Es kann deshalb gesagt werden, daß zwar K_2CO_3 das Boratradikal stabilisieren kann, daß aber bereits die Mischverbindung Fairchildit ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) dazu nicht mehr in der Lage ist. Ein Ersatz von K^+ durch Ca^{2+} wirkt sich also ungünstig auf die Radikalkonzentration aus.

13. Zur Radikalbildung aus den Oxoanionen Aluminat, Silicat und Germanat

Für die Untersuchung der oben genannten Systeme wurden ausschließlich Kaliumverbindungen herangezogen. Als stabilisierende Verbindung für das Radikal wurde bei Al_2O_3 -Mischungen K_2CO_3 eingesetzt. Eventuell entstehende SiO_4^{3-} - oder GeO_4^{3-} -Radikationen sollten im Anionenteilgitter von K_3PO_4 stabilisiert werden (Anionen haben gleichen Bau und gleiche Ladung). Die Darstellung von K_3PO_4 erfolgte durch Reaktion von KH_2PO_4 mit K_2CO_3 (27) oder durch Entwässerung von $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

13.1 Das System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$

Aluminiumoxid (Alcoa A 16 SG) und Kaliumcarbonat wurden im molaren Verhältnis 1:10 miteinander verrieben und einige Tage bei 900°C getempert. Die Substanz sinterte zu einem türkisfarbenen Klumpen zusammen. Im ESR-Spektrographen wurde ein sehr schwaches Signal erhalten, das sich erst nach Röntgenbestrahlung auf etwa 10^{16} Spins/ cm^3 (entsprechend einem Radikalmolenbruch von etwa 10^{-6}) verstärkte.

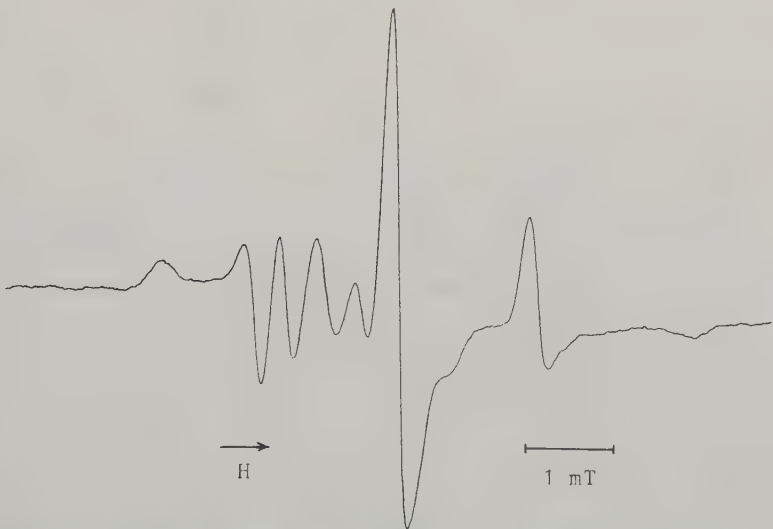


Abb. 13.1-1 ESR-Spektrum von einer bei 900°C getemperten $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{K}_2\text{CO}_3$ -Mischung nach Röntgenbestrahlung (10 min bei Raumtemperatur).

Das linienreiche Spektrum steht im Einklang mit dem Kernspin 2.5 des ^{27}Al -Atoms, das isotopenrein vorliegt. Da es jedoch nicht möglich war, die Parameter des ESR-Spektrums mit einem Simulationsprogramm (siehe A-4.1) zu ermitteln, konnte

obige Annahme nicht gesichert werden.

In der folgenden Tabelle sind die g-Faktoren nach steigendem Feld geordnet.

Tab. 13.1-1

g-Faktoren aus dem	2.033
ESR-Spektrum der bestrahlten	2.027
	2.025
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ K}_2\text{CO}_3$ -Probe	2.022
	2.020
	2.017
	2.014
	2.011
	2.008

13.2 Das System $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_3\text{PO}_4$

Mischungen der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot 5\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 15\text{K}_3\text{PO}_4$ wurden an der Luft bzw. in reinem Sauerstoff aufgeschmolzen. Das farblose Reaktionsprodukt zeigte kein ESR-Signal. Nach Röntgenbestrahlung bei Raumtemperatur hatten die Proben eine intensiv blaue Färbung angenommen und sie lieferten ein 5-Linien-ESR-Spektrum (Abb. 13.2-1).

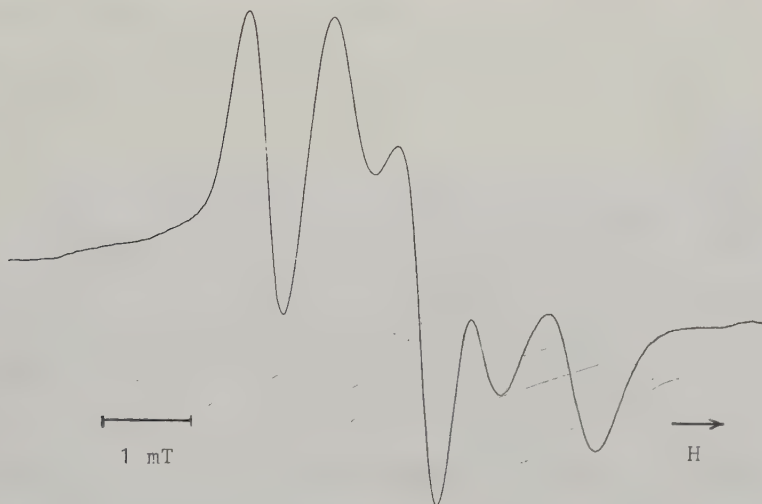


Abb. 13.2-1 ESR-Spektrum von einer $\text{SiO}_2 \cdot 5\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 15\text{K}_3\text{PO}_4$ -Mischung (mit IR-Laser unter N_2 geschmolzen) nach Röntgenbestrahlung (10 min bei Raumtemperatur)

Aus der Spinkonzentration ergibt sich ein Radikal-Molenbruch von ca. $9 \cdot 10^{-6}$. Nun ist aus der Literatur bekannt, daß sowohl SiO_4^{3-} als auch PO_4^{2-} -Radikale existieren können (28). Diese Radikale wurden in Phenakit (Be_2SiO_4) durch Röntgenbestrahlung bei Raumtemperatur erzeugt. Eine Temperaturerhöhung

bewirkt zuerst eine Verkleinerung der Intensität des ESR-Signals, das dem PO_4^{2-} -Radikalion zugeschrieben wird. Daraus muß man schließen, daß SiO_4^{3-} stabiler ist als PO_4^{2-} .

Im System $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_3\text{PO}_4$ war Carbonat in einem solchen Anteil eingesetzt, daß ein genügend großes Oxidionenangebot vorhanden sein mußte, um zumindest in kleiner Konzentration Orthosilicationen zu erzeugen. Durch energiereiche Strahlung werden in Festkörpern nach P.W. Atkins nur sehr wenige Radikale erzeugt (29), obwohl die Energie der Strahlung ausreicht, um sehr viele Ionisationsprozesse auszulösen. Deshalb ist anzunehmen, daß bei den getemperten Silicatgemischen durch Röntgenbestrahlung auch im wesentlichen nur das stabilste Radikal entsteht.

Hinzu kommt noch, daß die Koordinationsverhältnisse für K^+ und SiO_4^{4-} ungünstig sind. Daher ist es vorstellbar, daß, ähnlich wie bei der Kombination $\text{K}^+/\text{BO}_3^{3-}$, am SiO_4^{4-} quasi eine partielle negative Überschußladung vorhanden ist, die eine viel leichtere Oxidierbarkeit als bei Be_2SiO_4 bewirkt. Es dürfte also SiO_4^{3-} auf Kosten von PO_4^{2-} gebildet werden. In der Zeit zwischen thermischer Behandlung und ESR-Messung war ein Teil der Farbtintensität und damit der Radikalkonzentration verschwunden. Hier ist anzunehmen, daß zuerst auch wieder das PO_4^{2-} -Radikal von der Reduktion betroffen ist. So ist die Möglichkeit gegeben, daß durch ESR hauptsächlich SiO_4^{3-} erfaßt wird und PO_4^{2-} nur einen geringen Einfluß auf das Spektrum ausübt.

Einen Hinweis darauf, daß bei der Bestrahlung das Silicat-Radikal erhalten worden war, stellt auch der Befund dar, daß nur das ternäre System $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_3\text{PO}_4$ zum Radikal führte, nicht aber Mischungen aus nur jeweils zwei der obigen Komponenten.

In der Tabelle 13.2-1 sind die g-Faktoren zusammengestellt.

Tab. 13.2-1

g-Faktoren des ESR-Signals	2.028
von thermisch behandeltem und	2.023
bestrahltem $\text{SiO}_2 \cdot 5\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 15\text{K}_3\text{PO}_4$	2.018
	2.014
	2.008

13.3 Das System $\text{GeO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_3\text{PO}_4$

In obigem System findet man eine weitgehende Übereinstimmung mit den SiO_2 -haltigen Mischungen des Abschnitts 13.2. Auch hier bewirkt eine thermische Behandlung keine Radikalbildung. Durch Röntgenbestrahlung entsteht eine tiefblaue Verfärbung. Das ESR-Spektrum bestätigt die Anwesenheit ungepaarter Elektronen. Der Radikal-Molenbruch liegt bei etwa 10^{-5} . In der Literatur gibt es bis jetzt noch keinen Hinweis auf ein Radikal GeO_4^{3-} .

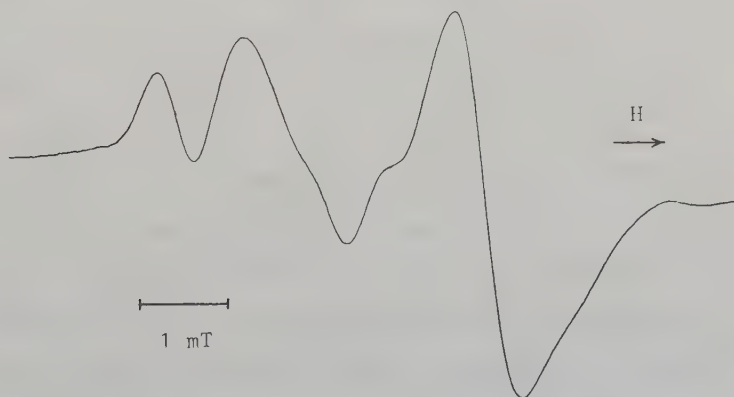


Abb. 13.3-1 ESR-Spektrum einer $\text{GeO}_2 \cdot 5\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 15\text{K}_3\text{PO}_4$ -Mischung (mit IR-Laser unter N_2 geschmolzen) nach Röntgenbestrahlung (10 min bei Raumtemperatur)

Das 5-Linien-Spektrum, dessen g-Faktoren in Tabelle 13.3-1 zusammengestellt sind, kann nur mit den ternären Mischungen erhalten werden. Die g-Werte liegen nahe bei denen der Silicium-haltigen Proben.

Tab. 13.3-1

g-Faktoren des ESR-Signals	2.029
von thermisch behandeltem und	2.022
	2.019
bestrahltem $\text{GeO}_2 \cdot 5\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 15\text{K}_3\text{PO}_4$..	2.014
	2.008

14. Diskussion der Ergebnisse

In den vorstehenden Abschnitten sind die Versuchsergebnisse zum Teil schon gedeutet und gewertet worden. Hier soll eine abschließende Diskussion unter Einbeziehung aller experimentellen Ergebnisse erfolgen.

Die neu gefundenen Boratradikal-haltigen Systeme (Tab. 15.1) unterscheiden sich deutlich in ihrer Farbe und im ESR-Signal. Dies scheint der Annahme zu widersprechen, daß in allen Präparaten das Radikalion BO_3^{2-} enthalten ist. Dazu ist folgendes zu sagen:

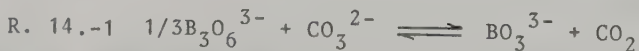
1. Farbe und ESR-Signal treten nur dann auf, wenn das Präparat Borat enthält. Die Farbverschiebung ist wahrscheinlich auf den Einfluß der Alkaliionen auf das Radikalion zurückzuführen.
2. Die Gesamt-Signalbreite im ESR-Spektrum beträgt im X-Band bei allen Proben etwa 3.5 mT. Eine Ausnahme bilden die Cäsium-Präparate, bei denen die Signalbreite etwa 5 mT beträgt. Da ^{133}Cs eine größere Kopplung aufweist als ^{11}B , erscheint die Verbreiterung des ESR-Signals plausibel.
3. Die Zahl der Linien, die im X-Band aufgelöst werden können, wird von der Komplexität der Hyperfeinstruktur bestimmt. Da auch die Alkaliionen das ungepaarte Elektron beeinflussen, wird das ESR-Spektrum mit den stark koppelnden Alkali-elementen Na, Rb, Cs sehr linienreich. Da in Festkörpern ohnehin ziemlich breite Linien auftreten, koaleszieren im X-Band-Spektrum die einzelnen Linien zu einem "Singulett". Die Problematik der Festkörper-ESR-Spektroskopie läßt sich auch nicht bei Messungen im Q-Band (35 GHz) beheben. In den

von Taylor (1) publizierten Q-Band Spektren von $K_3B_3O_6$ / K_2CO_3 -Präparaten werden zwar insgesamt 8 Linien, davon jedoch 6 nur als Schultern erhalten, während im X-Band (9.5 GHz) 5 relativ gut getrennte Signale auftreten.

Der Einfluß des Alkaliions auf das Radikal wird auch in der Mischungsreihe $K_3B_3O_6 \cdot 10(K_{1-x}Na_x)_2CO_3$ deutlich. Mit zunehmendem x geht das für Kaliumsysteme typische ESR-Spektrum in das Spektrum der Natrium-Proben über.

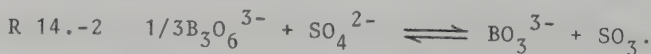
Mit den Kaliumpräparaten, welche die Wechselwirkungen zwischen ungepaartem Elektron und Bor-Kern im ESR-Spektrum am klarsten wiedergeben, wurden quantitative Beziehungen zwischen dem Molenbruch an Borat und der auf thermischem Wege erhaltenen Radikalkonzentration hergeleitet. Dabei erwies sich die Bildung des Orthoborations als wichtige Zwischenstufe bei der Entstehung des Radikalions. Diese Aussage wird auch dadurch gestützt, daß es zu keiner Radikalbildung kommt, wenn das Molverhältnis $B:M \geq 1$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) ist.

Im Carbonatsystem erscheint das Auftreten von Borationen BO_3^{3-} zumindest als Gleichgewichtskomponente plausibel, da die Reaktion



durch die Basizität von Carbonationen und die Flüchtigkeit von CO_2 begünstigt wird.

Für das Sulfatsystem ergibt sich die analoge Reaktion



Nach den Berechnungen verbleibt offenbar das SO_3 in dem Sulfatgemisch. Dies steht mit dem experimentellen Befund im Einklang, daß das Sulfatsystem nach dem Tempern bei 500-600°C nicht mehr durch Bestrahlung blau gefärbt werden kann. Der Grund hierfür

ist darin zu sehen, daß Reaktion 14.-2 bei der Temperung vollständig nach links zurückgelaufen ist.

Da das Carbonatsystem in der Reaktion 14.1 CO_2 abgibt, können beim Tempern zwar die Radikationen, nicht aber die Orthoborationen abgebaut werden. Dies führt dazu, daß die thermisch gebleichten Proben mit Röntgenstrahlen blau gefärbt werden und dann das typische ESR-Signal geben.

Auch in Borat-dotiertem CaCO_3 müssen BO_3^{3-} -Ionen für die Radikalbildung anwesend sein. Unter den Fällungsbedingungen (vergleiche A-8.) liegt der p_H -Wert zwischen 10 und 12, wo im wäßrigen Medium hauptsächlich das B(OH)_4^- -Ion vorliegt (Abb. 14.1) (30).

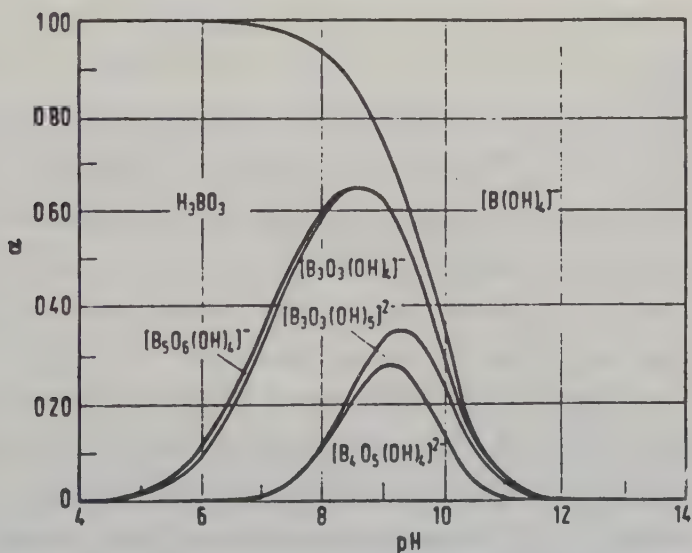
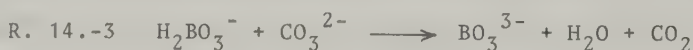


Abb. 14.-1 p_H -Einfluß auf die Gleichgewichtskonzentration von Orthoborsäure und komplexen Borationen im System $\text{B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (30)

Die Vorstellung, daß bereits bei der Fällung von CaCO_3 Orthoborationen ins Gitter eingebaut werden, wie sie von Eachus et al. (2) vertreten wird, ließ sich zwar mit dem Argument der Isomorphie und der höheren Ladung von BO_3^{3-} -Ionen vertreten. Dem steht allerdings gegenüber, daß es weder in der Literatur (31) noch in dieser Arbeit einen Hinweis auf den direkten Einbau von Orthoborat ins Calcitgitter gibt. Die in verschiedenen Varianten erzeugten Fällungsprodukte stimmten darin überein, daß sie erst nach dem Erhitzen auf 100 bis 150°C strahlenempfindlich werden. Dieser Befund könnte darauf heruhen, daß bei der Fällung H_2BO_3^- -Ionen auf CO_3^{2-} -Plätzen eingebaut werden und bei erhöhter Temperatur die Reaktion



abläuft.

Als weitere Voraussetzung für die Bildung und Stabilisierung von BO_3^{2-} -Ionen muß die Anwesenheit von Alkali- bzw. Erdalkalisalzen angesehen werden. Diese Salze wirken offensichtlich wie eine stabilisierende Matrix für die BO_3^{2-} -Ionen. Über die Art, in der die Stabilisierung erfolgt, ließen sich experimentell keine unmittelbaren Aussagen gewinnen.

Aus dem Zusammenhang zwischen Spindichte und Stöchiometrie hatte sich in Abschnitt 6.1 ergeben, daß im Kalium-Borat/Carbonat-System zwei Boratradikale in Wechselwirkung mit einem Carbonation treten. Im entsprechenden Sulfatsystem ergibt sich eine 1:1 Beziehung zwischen BO_3^{2-} - und SO_4^{2-} -Ionen. Ob in den radikalhaltigen Phasen derartige Assoziate vorliegen, konnte experimentell nicht festgestellt werden.

Man muß dabei berücksichtigen, daß Kaliumcarbonat drei Modifikationen annehmen kann, deren Transformationspunkte bei 250

und 420°C liegen (21). Es ist deshalb schwierig, von der Normaltemperatur-Modifikation gut geordnete Kristalle zu erhalten. Dies macht verständlich, daß die Kristallstruktur von $\gamma\text{-K}_2\text{CO}_3$ (RT-Form) erst 1973 aufgeklärt worden ist (32). Die Röntgenbeugung an den radikalhaltigen Phasen ebenso wie an dem in gleicher Weise behandelten reinen Kaliumcarbonat lieferte nur geringe Intensitäten. Präparate mit Radikal-Molenbrüchen um 10^{-4} zeigten nur die Beugungslinien von $\gamma\text{-K}_2\text{CO}_3$. Die Abfolge der relativen Intensitäten schwankte je nach der thermischen Vorbehandlung sehr stark. Dies weist darauf hin, daß die Kinetik des Abkühlungsprozesses eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt.

Zum gleichen Ergebnis führen die Röntgenuntersuchungen beim Kalium-Borat/Sulfat-System. Auch hier wirkt sich der Übergang zwischen der α - und der β -Modifikation von K_2SO_4 (Transformations-temperatur 586°C (18)) auf die kristalline Ordnung in den Präparaten aus.

Sowohl im Carbonat- als auch im Sulfatsystem steigt das Verhältnis Spins/Boratom mit abnehmendem Borgehalt. Dies ist in Abbildung 14.-2 dargestellt.

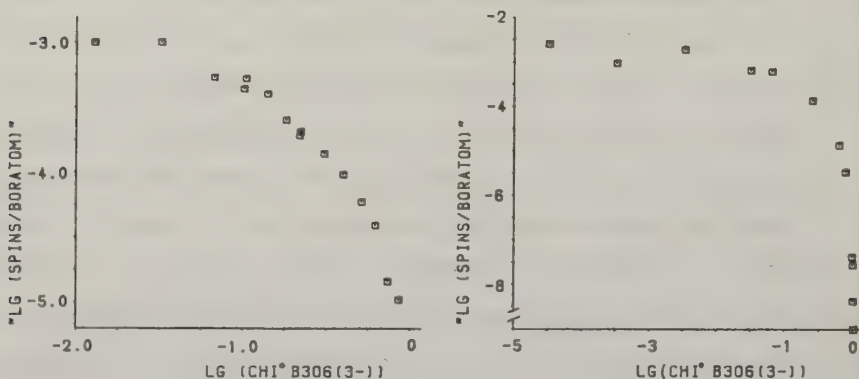


Abb. 14.-2 Doppeltlogarithmische Darstellung der Abhängigkeit der Spins/Boratom vom Molenbruch $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$; links das $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{CO}_3$ -System, rechts das $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{SO}_4$ -System; wenn die Bor-konzentration gegen null strebt, wird ein Grenzwert erreicht

Aus dem Diagramm kann man schließen, daß eine relativ zur Borkonzentration hohe Spindichte dann erreicht wird, wenn die K_2CO_3 - bzw. K_2SO_4 -Matrix möglichst frei von anderen Komponenten ist. Offenbar wirken sich Gitterstörungen; wie z.B. die Anwesenheit von Borat, negativ auf die Stabilisierungsfähigkeit der Matrix aus.

Hier stellt sich die Frage, warum mit den Kaliumverbindungen die höchsten Spindichten erreichbar sind. Geht man davon aus, daß Orthoborationen als Vorstufe für das Radikal BO_3^{2-} vorliegen müssen, versteht man nicht, warum mit Lithium- oder Natriumverbindungen keine bzw. nur geringfügige Radikalbildung erreicht werden kann. Die Orthoborate Li_3BO_3 (33) und Na_3BO_3 (34) sind präparativ zugänglich und strukturell aufgeklärt. Kalium-

orthoborat hingegen konnte noch nicht in kristalliner Form dargestellt werden (35).

Dies ist aus kristallchemischer Sicht plausibel. Betrachtet man die Alkalimetallborate M_3BO_3 , so ist klar, daß mit zunehmender Größe von M die Koordinationszahl zu Sauerstoff zunimmt. Da das M/O-Verhältnis 1:1 ist, muß eine KZ n sowohl für M als auch für O gelten. Bei zunehmendem n muß demnach ein Sauerstoffatom zugleich zu immer mehr und immer größeren $[MO_n]$ -Polyedern gehören. Dabei muß man noch bedenken, daß durch Bor drei Sauerstoffatome zu einer "starren" Einheit verknüpft sind, und daß jedes einzelne Sauerstoffatom der BO_3^{3-} -Gruppe die oben genannten Bedingungen erfüllen muß. Es ist leicht einzusehen, daß ab einer gewissen Größe von M die $[MO_n]$ -Polyeder um die Orthoboratgruppe so dicht gedrängt sein müßten, daß dies kristallchemisch nicht mehr verwirklicht werden kann.

Damit im Zusammenhang steht wohl, daß die Reindarstellung von Na_3BO_3 schwierig ist, und daß dessen Struktur erst 1977 aufgeklärt wurde (34). Die Grenze scheint bei den Alkalimetall-Orthoboraten bereits mit Kalium erreicht zu sein.

In ähnlicher Weise wie oben werden von A.F.Wells die Verbindungen M_4SiO_4 behandelt (36). Hier muß allerdings auch erwähnt werden, daß von Hoppe et al. die Verbindungen KNa_2BO_3 (37) und CsK_4GaO_4 (38) hergestellt wurden. Möglicherweise wird in beiden Fällen eine verzerrte Struktur durch ungleiche Kationen stabilisiert. In der Galliumverbindung steht zudem den großen Kationen ein großes Anion gegenüber. Es ist also nicht ganz auszuschließen, daß auch noch K_3BO_3 dargestellt werden kann. Trotzdem muß man erwarten, daß diese Verbindung wenig stabil sein wird.

In den in dieser Arbeit untersuchten Systemen $K_3B_3O_6/K_2CO_3$ bzw. K_2SO_4 entsteht BO_3^{3-} in einer Umgebung von K^+ -Ionen. Wenn Orthoborat ladungsmäßig kompensiert werden soll, müssen die $[KO_n]$ -Polyeder dicht gedrängt um das Anion angeordnet sein. Dies kann wahrscheinlich nicht mehr gut verwirklicht werden, was zur Folge hat, daß eine unkompenzierte negative Partialladung entsteht. Auf diese Weise wäre gut zu verstehen, warum BO_3^{3-} , verglichen mit z.B. Sulfat, Carbonat, Nitrat, verhältnismäßig leicht oxidiert werden kann. Zudem kann das am Boratradikal zurückbleibende einsame Elektron über das senkrecht zur Boratebene stehende p-Orbital des Bors mesomer stabilisiert werden. Die Koordinationsverhältnisse bei BO_3^{2-} sind dann ähnlich wie bei K_2CO_3 bzw. K_2SO_4 , sodaß es in deren Anionenteilgitter aufgenommen werden kann; auch die gleiche Ladung erleichtert den Einbau. Es ist deshalb verständlich, daß der Übergang von Orthoboration zum Orthoborat-Radikalanion im Kaliumsystem kristallchemisch begünstigt ist. Die höheren Alkaliionen Rb^+ und Cs^+ sind wahrscheinlich wegen der niedrigeren Gitterenergie ihrer Carbonate und Sulfate für den Stabilisierungseffekt weniger geeignet. Dies steht im Einklang mit den beobachteten Spindichten (Tab. 3.1.1-1 und 3.1.2-1).

Im boratdotierten Calciumcarbonat müssen nach R. 14.-3 Anionenfehlstellen angenommen werden. Dadurch kann die Reversibilität von Radikalbildung und -abbau im Temperaturbereich zwischen 150 und 650°C gut erklärt werden. Daß hier die Radikalbildung nur mit energiereicher Strahlung möglich ist, steht mit der Annahme von Anionenfehlstellen nicht im Widerspruch. Bei der für die thermische Radikalbildung erforderlichen Temperatur heilen die Fehlstellen aus und das isomorph einge-

baute Orthoborat könnte das thermostabile Calciummetaborat bilden:



Die mit KO_2 -Zusatz im $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{SO}_4$ -System erzielbaren Spindichten liegen deswegen höher als im Hyperoxid-freien System, weil hier die Orthoboratbildung nicht zu störenden Nebenprodukten (z.B. SO_3) führt. Das Oxidationsvermögen von Hyperoxidionen begünstigt sicher den Übergang zum Radikalion, doch läßt sich auch nach langen Temperzeiten eine erhöhte Spindichte nachweisen. In solchen Fällen ist jedoch die Gleichgewichtseinstellung mit dem Luftsauerstoff entscheidend, weil die thermische Zersetzung von Hyperoxid nach viel kürzeren Zeiten abgeschlossen ist. Daß KO_2 -Zusätze im Kaliumcarbonat-System zu keiner Spindichteerhöhung führen, hängt wohl damit zusammen, daß K_2CO_3 eine geringere Neigung zur geordneten Kristallisation aufweist als K_2SO_4 und deshalb BO_3^{2-} -Radikale nur in geringerem Umfang stabilisieren kann.

Die Versuche, das Boratradikal in den Carbonaten von Strontium und Barium zu erzeugen, waren ohne Erfolg. Die Ursache hierfür kann nicht angegeben werden. Auch in Calcium-, Strontium- und Bariumsulfat konnte die Bildung von BO_3^{2-} nicht erreicht werden. Ob in die Erdalkaliverbindungen während der Fällung überhaupt Borat eingebaut wurde, konnte durch einen Bornachweis als Borsäuretrimethylester nicht sicher entschieden werden. Falls bei den Sulfaten ein Borateinbau stattfindet, wird das Radikal vielleicht deshalb nicht gebildet, weil in Analogie zur Reaktion 14.-3 Schwefelsäure freigesetzt werden müßte. Wegen ihrer geringen Flüchtigkeit und der schwachen Basizität des Sulfations dürfte dies schwierig sein.

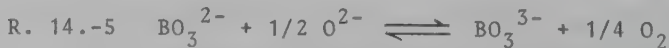
Bei dem Versuch, Radikale in KBaPO_4 (isotyp mit $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ (39)) zu erzeugen, könnte die hohe Gitterenergie (Smp. von KBaPO_4 etwa 1300°C) eine größere Boratkonzentration im Gitter verhindert haben.

Bei drei Kalium-Borat/Carbonat-Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung bzw. Vorbehandlung (aber alle schließlich bei 500°C getempert) wurde die Empfindlichkeit gegenüber γ -Strahlung untersucht. Bei der ^{60}Co -Bestrahlung wurden die ursprünglich vorhandenen, unterschiedlichen Spindichten um den Faktor 11.5 ± 1.4 auf einen Sättigungswert erhöht. Daraus sind zwei Folgerungen zu ziehen:

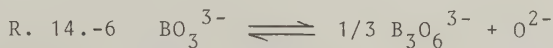
1. In den eingesetzten Proben liegt nur ein Teil des vorhandenen Borats in einer Form vor, die durch γ -Strahlen in das Radikal umgewandelt werden kann.
2. Die Konzentration der umwandelbaren Borat-Spezies ist um den Faktor 10.5 ± 1.3 höher als die Restkonzentration an Boratradikalen in den bei 500°C getemperten Proben.

Nach den in Abschnitt 7.1 erläuterten Zusammenhängen erscheint es plausibel, daß in den Proben die Borate BO_3^{2-} , BO_3^{3-} und $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ vorhanden sind. Nachdem alle bisherigen experimentellen Ergebnisse damit im Einklang stehen, daß Orthoborationen BO_3^{3-} die Vorstufe für eine Radikalbildung sind, gelangt man zu dem Schluß, daß in den bei 500°C an der Luft getemperten Proben der Konzentrationsquotient $\text{BO}_3^{3-} / \text{BO}_3^{2-}$ den unter 2) genannten Wert 10.5 ± 1.3 besitzt.

Für den Radikalabbau gilt die Reaktion (vergl. R. 7.1-1):



Die Orthoborationen gehen zum großen Teil in Trimetaborat über:



Man darf daher annehmen, daß einerseits $[\text{O}^{2-}] \gg [\text{BO}_3^{3-}]$ und andererseits p_{O_2} konstant ist. Dann kann die Beziehung

$$\text{Gl. 14.-1} \quad K = \frac{[\text{BO}_3^{3-}] p_{\text{O}_2}^{1/4}}{[\text{BO}_3^{2-}] [\text{O}^{2-}]^{1/2}}$$

vereinfacht werden, wenn

$$p_{\text{O}_2}^{1/4} / [\text{O}^{2-}]^{1/2} = k$$

gesetzt wird, zu:

$$\text{Gl. 14.-2} \quad K' = K/k = [\text{BO}_3^{3-}] / [\text{BO}_3^{2-}] = 10.5 \pm 1.3.$$

Die Frage, ob die Energie für die Bildung eines Mols Boratradikale von der BO_3^{2-} -Restkonzentration in den eingesetzten Proben abhängt, kann nach den vorliegenden Meßergebnissen nicht entschieden werden. Für die dazu erforderlichen zusätzlichen Experimente stand leider keine Meßzeit zur Verfügung.

In diesem Abschnitt wurde bereits diskutiert, was die Ursache für die Bildung des Radikals BO_3^{2-} sein könnte. Es lag nahe, diese Vorstellung auf andere hochgeladene Oxoanionen der Hauptgruppenelemente zu übertragen. Die Prüfung, ob mit Aluminat-, Silicat- oder Germanationen beim Erhitzen an der Luft Radikale erzeugt werden können, ist negativ ausgefallen. Dies kann einerseits damit erklärt werden, daß das Hochtemperatur-

gleichgewicht für die Bildung von Aluminat-Radikationen ungünstig liegt, weil ein AlO_3^{3-} -Ion aus koordinativen Gründen nicht als diskretes Teilchen beständig ist. Im anderen Fall können die Radikationen XO_4^{3-} nicht so gut mesomer stabilisiert werden wie bei BO_3^{2-} .

Dagegen konnten durch Röntgenbestrahlung bei Raumtemperatur Radikale in den Mischungen erzeugt werden. Während die Aluminat-Präparate leicht grün wurden, entstanden bei den Silicat- und Germanatmischungen intensiv blau gefärbte Proben, die den Schluß nahelegen, daß hierbei ähnliche Radikale wie in Boratmischungen erhalten wurden (SiO_4^{3-} , GeO_4^{3-}). Da eine Analyse der ESR-Spektren nicht möglich war, konnte diese Annahme nicht gesichert werden.

15. Zusammenfassung

Das Boratradikal BO_3^{2-} wurde von Eachus et al. (2) in Borat-dotiertem Calciumcarbonat und von Taylor et al. (1) in $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Mischungen erzeugt, ESR-spektroskopisch nachgewiesen und aufgeklärt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 11 weitere Stoffsysteme gefunden, in denen das Boratradikal beim Erhitzen an der Luft erzeugt und durch Abkühlen stabilisiert werden kann. Der Radikalmolenbruch $\chi_{\text{BO}_3^{2-}}$ schwankt zwischen 10^{-8} und 10^{-4} . Die Farbe der Präparate bewegt sich zwischen blau und grün. Tabelle 15.-1 gibt einen Überblick über die neuen Stoffsysteme.

Tab. 15.-1 Neue Stoffsysteme, in denen das Radikal BO_3^{2-} stabilisiert werden kann

$\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot n\text{M}_2\text{Y}$			Farbe	ESR-Signal		Radikalmolenbruch [mole Spins mol Anionen]
M	n	Y		Linien- zahl	Breite [mT]	
Na	15	CO_3	grün	3	3.42	$3 \cdot 10^{-5}$
Rb	15		grünlich	1	3.50	$1 \cdot 10^{-4}$
Cs	15		blaugrün	1	5.12	$3 \cdot 10^{-7}$
Na	15	SO_4	blaugrün	1	3.72	$8 \cdot 10^{-7}$
K	9		blau	4	3.56	$8 \cdot 10^{-5}$
Rb	15		blaugrün	1	3.66	$\approx 10^{-7}$
Cs	15	SeO_4	grünlich	1	5.12	$\approx 10^{-8}$
K	15		blau	4	3.58	$7 \cdot 10^{-6}$
	1.5		blau	5	3.56	$1 \cdot 10^{-5}$
	15		grünlich	3	3.50	$\approx 10^{-7}$
	15		grau	3	3.38	$4 \cdot 10^{-7}$
		$(\text{BaPO}_4)_2$				

Die Boratradikal-haltigen Kaliumverbindungen liefern wegen der kleinen Kopplungskonstante des ^{39}K bei der X-Band-ESR-Spektroskopie relativ gut aufgelöste Signale. Mit den Alkaliionen Na^+ , Rb^+ und Cs^+ stellen sich die ESR-Spektren im wesentlichen als Singulett dar, weil diese Elemente hohe Kernmomente und hohe Kopplungskonstanten aufweisen. Das ungepaarte Elektron des Boratradikals wird nicht nur vom Bor, sondern auch von den Alkaliionen beeinflusst. Deshalb wurden für weitergehende Untersuchungen die Kaliumverbindungen herangezogen.

Die ESR-Spektren der Systeme $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot n\text{K}_2\text{CO}_3$ und $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6 \cdot n\text{K}_2\text{SO}_4$ wurden für das natürliche Borisotopengemisch und für die ^{10}B -Präparate (93% ^{10}B -Anteil) mit einem Simulationsprogramm berechnet.

Wie Tabelle 15.-2 zeigt, mußten anisotrope g-Faktoren verwendet werden.

Tab. 15.-2

g-Faktoren und ESR-Parameter für $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$ - und $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2SO_4$ -Präparate

ESR-Parameter		$K_3B_3O_6 \cdot 15K_2SO_4$	$K_3B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$
^{11}B	g_1	2.0104	2.0103
	2	2.0097	2.0097
	3	2.0087	2.0077
	$Int_{1;2;3}$	0.25 0.50 0.25	0.25 0.50 0.25
	$KK_{1;2;3}$	0.845 0.935 1.115	0.790 0.865 1.140
	$DH_{1;2;3}$	0.520 0.500 0.500	0.550 0.550 0.700
^{10}B	g_1	2.0104	2.0103
	2	2.0097	2.0097
	3	2.0087	2.0077
	$Int_{1;2;3}$	0.063 0.125 0.063	0.063 0.125 0.063
	$KK_{1;2;3}$	0.280 0.315 0.375	0.265 0.290 0.380
	$DH_{1;2;3}$	0.350 0.335 0.335	0.370 0.370 0.470

g = g-Faktor [-]

Int = relative Intensität [-]

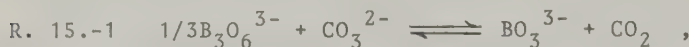
KK = Kopplungskonstante [mT]

DH = Halbwertsbreite [mT]

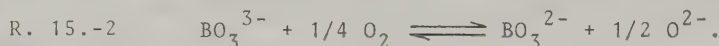
Die Bestimmung der Radikalkonzentration wurde mit einer chemischen Methode und - in den überwiegenden Fällen - durch Auswertung der ESR-Intensitäten vorgenommen.

Aus der Abhängigkeit der Spindichte von der Stöchiometrie der Ausgangsmischung aus Kaliumsalzen wurden die bei der thermischen Radikalbildung ablaufenden Reaktionsschritte abgeleitet. Zwischen Carbonat- und Sulfat-System ergaben sich charakteristische Unterschiede.

Im Carbonat-System bildet sich zunächst Orthoborat nach



aus dem durch Sauerstoff-Einwirkung das Radikalion entsteht:

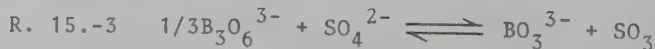


Bei konstantem O_2 -Partialdruck ist die Radikalkonzentration proportional zur Orthoboratkonzentration. Da jedoch das im Überschuß vorhandene Carbonat für die Stabilisierung des Radikalions notwendig ist, ergibt sich, daß - bei konstantem p_{O_2} - die Radikalkonzentration nach Gl. 15.-1 mit der Konzentration von Orthoborat und Carbonat im Zusammenhang steht.



Dies entspricht der Bildung eines Adduktes ($2\text{BO}_3^{2-} \cdot \text{CO}_3^{2-}$). Ein direkter Nachweis für seine Existenz konnte nicht geführt werden.

Im Sulfat-System ergab sich der erste Reaktionsschritt nach R. 15.-3, bei dem Orthoborat und SO_3 gebildet werden. Letzteres verhält sich so, als bliebe es in der Reaktionsmischung gelöst.



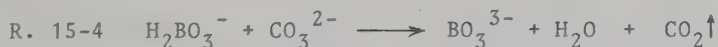
Für die Oxidation des Orthoborats zum Radikalion gilt R. 15.-2, während sich für die schließlich resultierende Radikalkonzentration die Beziehung Gl. 15.-2 ergab:



Daraus wäre die Bildung eines 1:1-Adduktes aus Radikalion und Sulfation zu folgern. Ein direkter Beweis hierfür gelang nicht.

Die im K_2CO_3 - bzw. K_2SO_4 -System gebildeten Boratradikale sind bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. Beim Tempern zwischen 500 und 600°C wird auch in Gegenwart von Sauerstoff Reaktion R. 15.-2 rückläufig. Die blaue Probe wird farblos, sie liefert kein ESR-Signal mehr. Der Vorgang ist reversibel, d.h. nach dem Aufschmelzen und Abschrecken liegt wieder das Radikalion vor. Im Carbonat-System kann in den thermisch gebleichten Proben das Boratradikal auch mit energiereicher Strahlung bei Raumtemperatur erzeugt werden. Im Sulfat-System ist dies nicht möglich, weil die Umkehrung von R. 15.-3 Metaborat und Sulfat erzeugt. In Mischungen aus Metaborat und Sulfat bzw. Carbonat können durch Bestrahlen keine Boratradikale gebildet werden.

In dem von Eachus et al. (2) beschriebenen Borat-dotierten Calciumcarbonat läßt sich das Radikal nur durch Bestrahlen erzeugen. In der vorliegenden Arbeit wird für dieses Stoffsystem gefolgert, daß bei der CaCO_3 -Fällung zunächst H_2BO_3^- -Ionen ins Calcit-Gitter eingebaut werden. Dieses primäre Fällungsprodukt reagiert auf Bestrahlung nicht. Erst nach dem Tempern bei 100-150°C, bei dem sich nach R. 15.-4 BO_3^{3-} -Ionen bilden, wird das Präparat strahlenempfindlich.



Durch Tempern zwischen 150 und 650°C wird das Radikal reversibel abgebaut, d.h. es läßt sich durch nachfolgende Bestrahlung wieder erzeugen. Beim Erhitzen auf Temperaturen über 650°C wird der Abbau irreversibel.

Das bei 500°C an der Luft thermisch gebleichte $K_3B_3O_6/K_2CO_3$ -System eignet sich als Dosimeter-Substanz. Entsprechende Messungen mit normierten Probekörpern ergaben, daß eine Stahleindosis von 50 rd 10^{15} bis 10^{16} Radikale pro g Probe erzeugt. Diese Radikalbildung wird von kristallchemischen Faktoren beeinflußt. Bei höheren Dosen wird eine Sättigungskonzentration des Radikals erreicht. Sie liegt etwa um den Faktor 10 höher als die ursprüngliche Spindichte. Aus Gleichgewichtsbetrachtungen wurde gefolgert, daß dieser Wert dem molaren Verhältnis von Orthoborat zu Radikalion in den bei 500°C getemperten Proben entspricht. Die in den verschiedenen Proben zur Erzeugung von einem Mol BO_3^{2-} -Ionen aufzuwendende Strahlungsenergie schwankte zwischen 6 und 60 kJ.

Calcit ist die einzige bekannte wasserunlösliche Matrix für das Boratradikal. Versuche mit anderen schwerlöslichen Carbonaten, Sulfaten und Phosphaten waren ohne Erfolg.

Orientierende Untersuchungen mit dem Ziel, die Radikationen AlO_3^{2-} , SiO_4^{3-} und GeO_4^{3-} in einer Kaliumsalz-Matrix zu stabilisieren, haben gezeigt, daß nach thermischer Vorbehandlung entsprechender Mischungen durch Röntgenbestrahlung bei Raumtemperatur ESR-aktive Zentren gebildet werden. Die qualitative Beurteilung dieser ESR-Spektren schließt das Vorliegen der oben angeführten Radikationen nicht aus.

A-4.1.2 Simulationsprogramm für ESR-Spektren

```

PROGRAM ESR(DATEN,JJT,ZZZ667,
+ TAPE5=DATEN,TAPE5=JUT,TAPE57=ZZZ367)
C.....BERECHNUNG VON ELEKTRONNENRESONANZSPEKTREN
C
C   EINGABEDATEN:
C   ZEILE (LOCHKARTE) 1, FORMAT (12A5):
C       SPALTE 1...72 BELIEBIGER TEXT
C   ZEILE 2, FORMAT (2F10.5,2I3):
C       SPALTE 1...10   SKALA = MASSSTAB IN GAUSS/CM
C       " 11...20      YMAX = INTENSITAET DER STAERKSTEN LINIE
C                       IN CM (EINSEITIGE HOEHE)
C       " 21...23      N = ANZAHL VERSCHIEDENER RADIKALE
C       " 24...26      IVDRZ = VORZEICHEN DER Y-WERTE
C                       IVDRZ = GERADE, EINZELSIGNAL WIE SINX
C                       IVDRZ = UNGERADE, EINZELSIGNAL WIE -SINX
C   ZEILE 3, FORMAT (2I3,4X,3F10.5):
C       SPALTE 1...3   A9 = ANZAHL MULTIPLETS = ANZAHL DER
C                       SAETZE AEQUIVALENTER KERNE
C       " 4...6        LF = 1 FUER LORENTZ-, = 2 FUER GAUSS-KURVE
C       " 11...20      DH = LINIENBREITE BEI MAXIMALER STEIGUNG
C                       IN GAUSS
C       " 21...30      R(M) = RELATIVE INTENSITAET DES RADIKALS M
C       " 31...40      GF = REL. LAGE DES SPEKTRUMS VON RADIKAL M
C                       IN GAUSS (GF>0: VERSCHIEBUNG NACH LINKS)
C   ZEILE 4 UND FOLGENDE, INSGESAMT A9, FORMAT (I3,7X,2F10.5):
C       SPALTE 1...3   NZAE = ANZAHL AEQUIVALENTER KERNE
C       " 11...20      J = KERNSPIN
C       " 21...30      KK = KOPPLUNGSKONSTANTE IN GAUSS
C   DIE ZEILEN 3 UND 4 ETC. WERDEN FUER DIE WEITEREN RADIKALE
C   WIEDERHOLT, INSGESAMT N-MAL.
C
REAL IN(1620),J,KK,VDRM
DIMENSION JM(1620),TEXT(12),TYP(2),R(50),B(100)
DIMENSION X(2000),Y(4000),Z(4000)
INTEGER G,I,RH0,A9,T,S,A(100)
DIMENSION GMARK(10)
DATA GMARK/50.,20.,10.,5.,2.,1.,.5.,.2.,.1.,.05/
DATA TYP/8*LORENTZ,8*GAUSS /
READ (5,10) TEXT,SKALA,YMAX,N,IVDRZ
10 FORMAT (12A5/,2F10.5,2I3)
IF (SKALA.EQ.0.) SKALA=1.
IF (YMAX.GT.17.) YMAX=17.
WRITE (6,20) TEXT,SKALA,YMAX,N,IVDRZ
20 FORMAT (1H1,5X,12A5,/,/, ' MASS-STAB = ',F10.3,5X,' YMAX = ',
1F10.3,5X,' ANZAHL RADIKALE = ',I3,5X,' VORZEICHEN = ',
2 I3//)
SCHW=0.01
KMIN=2000
KMINZ=2*KMIN
X0=-KMIN*SCHW
Z0=0.0
DO 30 I=1,KMIN
X(I)=(I-KMIN)*SCHW
Z(I)=0.0
Z(I+KMIN)=0.0
30 CONTINUE
C.....DEFINITION DES BILDFENSTERS, PLOT DES TEXTES
CALL SHEET (10.,42.,2.*YMAX+10.)
CALL USCALE (-21.,21.,0,
1 -(YMAX+9.),YMAX+1.,0)
CALL MOVETO (-20.,-(YMAX+1.5))
CALL SIZE (,5)
WRITE (67,810) TEXT
810 FORMAT (10A5)

```

```

      YTEXT=-(YMAX+1.5)
C.....MARKIERUNG DES MASSSTABS
      DO 900 I=1,10
        II=I
        GM=GMARK(I)/SKALA
        IF (GM.LE.9.) GOTO 910
900    CONTINUE
910    CONTINUE
        CALL MOVETO (-20.,2.-YMAX)
        CALL SIZE (.3)
        CALL MARK(173)
        CALL DRAWTO (GM-20.,2.-YMAX)
        CALL MARK(173)
        CALL MOVETO (GM/2.-21.5,.8-YMAX)
        IF (II.GT.5) GOTO 920
        NGM=INT(GMARK(II))
        WRITE (67,915) NGM
915    FORMAT (I3,' GAUSS')
        GOTO 940
920    IF (II.GT.9) GOTO 930
        WRITE (67,925) GMAR<(II)
925    FORMAT (F3,1,' GAUSS')
        GOTO 940
930    WRITE (67,935) GMAR<(II)
935    FORMAT (F4.2,' GAUSS')
940    CONTINUE
      DO 700 M=1,4
C.....BEGINN DER RECHNUNG FUER DAS RADIKAL NR. M
      YO=0.0
      DO 40 I=1,KMIN2
40    Y(I)=0.0
        READ (5,50) A?,LF,DH,R(M),GF
50    FORMAT (2I3,4X,3F10.5)
        IF (LF.NE.1) LF=2
        WRITE (6,60) A?,TYP(LF),LF,DH,M,R(M),GF
60    FORMAT (///' GESAMTZAHL AN MULTIPLETTIS = ',I3,5X,' KURVENTYP = ',
1A8,' (LF = ',I1,')',//,' LINIENBREITE BEI MAXIMALER STEIGUNG = ',
2F10.3,//,' RELATIVE INTENSITAET DES RADIKALS ',I2,' = ',
3F10.3,//,' RELATIVE LAGE DES SPEKTRJMS (GAUSS) = ',F10.5///)
        YTEXT=YTEXT-1.
        CALL MOVETO (-20.,YTEXT)
        WRITE (67,820) M,TYP(LF),DH,R(M),GF
820    FORMAT (' RADIKAL NR.','I2,', ' ',A8,', DH =',F5.2,', INT. = ',F5.3,
1 ' ', GF = ',F6.2)
        YTEXT=YTEXT-.3
        DH=DH/SKALA
        GF=INT(GF/SKALA/SC4H)
        G=1
        DM(1)=0.
        IN(1)=1.
        XTEXT=-17.
        DO 250 H=1,A9
C.....RECHNUNG FUER EINE GRUPPE AEQUIVALENTER KERNE
        READ (5,70) NZAE,J,<K
70    FORMAT (I3,7X,2F10.5)
        WRITE (6,80) NZAE,J,<K
80    FORMAT (//I3,' AEQUIVALENTE KERNE MIT KERNSPIN ',F5.2,5X,
1'KJPPUNGSKONSTANTE = ',F10.3)
        CALL MOVETO (XTEXT,YTEXT)
        WRITE (67,830) NZAE,J,<K
830    FORMAT (I4,' KERNE MIT J = ',F3,1,', <K = ',F7.3)
        XTEXT=XTEXT+12.
        IF (XTEXT.LT.15.) GOTO 840
        XTEXT=-17.

```

```

      YTEXT=YTEXT-.8
840  CONTINUE
      KK=KK/SKALA
      T=INT(2.*J+.1E-5)
      S=T+(NZAE-1)*(T-1)
      CALL NNOMKO (J,NZAE,A)
      CALL SPLIT (J,NZAE,3)
      DO 200 I=1,S
      K=3+1-I
      DO 150 NN=1,S
      NKS=S*K-NN+1
      OM(NKS)=OM(K)-K*3(VV)
      IN(NKS)=IN(K)*A(NV)
150  CONTINUE
200  CONTINUE
      G=3*S
250  CONTINUE
      WRITE (6,250) G
260  FORMAT (///' GESAMT_IVIENZA4L =' ,I4//)
300  CONTINUE
C.....ORDNEN DER BERECHNETEN SIGNALE
      H=1
350  CONTINUE
      RHO=H
      PIVO=OM(H)
      NHPI=H+1
      DO 400 I=NHPI,G
      IF (OM(I).GE.PIVO) GOTO 400
      PIVO=OM(I)
      RHO=I
400  CONTINUE
      C=IN(H)
      IN(H)=IN(RHO)
      IN(RHO)=C
      OM(RHO)=OM(H)
      OM(H)=PIVO
      H=+1
      IF (H.NE.G) GOTO 350
      NORM=0.
      DO 450 I=1,G
      NORM=NORM+IN(I)
450  CONTINUE
      GRENZE=3.*DH
      IF (LF.EQ.1) GRENZE=10.*DH
470  CONTINUE
      C=R(M)/(NORM*(DH*D+1))
C.....ERMITTLUNG DER Y-WERTE FUER DIE ZEICHNUNG
      K=1
      I=1
480  CONTINUE
      H=0
      IF ((OM(1)-X(K)).GT.GRENZE) GOTO 510
490  CONTINUE
      D=(X(K)-OM(I+1))/DH
      IF (LF.EQ.1) Y(K)=Y(K)-C*IN(I+1)*D/((.75+D*D)**2)
      IF (LF.NE.1) Y(K)=Y(K)-C*IN(I+1)*D*EXP(-2.*D*D)
      IF ((I+H).EQ.G) GOTO 500
      H=+1
      IF ((OM(I+1)-X(K))._T.GRENZE) GOTO 490
500  CONTINUE
      IF (K.EQ.K*IN) GOTO 520
      IF ((X(K)-OM(I)).GT.GRENZE) I=I+1
510  CONTINUE
      K=+1

```

```
GOTO 480
520 CONTINUE
    KMIN1=KMIN-1
    DO 530 I=1,KMIN1
        Y(I+KMIN)=-Y(KMIN-I)
530 CONTINUE
    Y(KMIN2)=-Y0
C.....VERSCHIEBUNG DES SPEKTRUMS DURCH G-FAKTOR
    IF (GF.GT.0 .AND. GF.LE.KMIN2) Z0=Z0+Y(GF)
    IF (GF.EQ.0) Z0=Z0+Y0
    DO 540 I=1,KMIN2
        IGF=I+GF
        IF (IGF.EQ.0) Z(I)=Z(I)+Y0
        IF (IGF.GT.0 .AND. IGF.LE.KMIN2) Z(I)=Z(I)+Y(IGF)
540 CONTINUE
700 CONTINUE
    PIVO=0.
    IF (ABS(Z0).GT.PIVO) PIVO=ABS(Z0)
    DO 720 I=1,KMIN2
        ABSZ=ABS(Z(I))
        IF (ABSZ.GT.PIVO) PIVO=ABSZ
720 CONTINUE
C.....PLJT DES ESR-SPEKTRJMS
    ZSCAL=YMAX/PIVO
    Z0=Z0*ZSCAL
    FVDRZ=(-1.)**IVDRZ
    DO 800 I=1,KMIN2
        Z(I)=FVDRZ*Z(I)*ZSCAL
        Y(I)=(I-KMIN)*SCHW
800 CONTINUE
    CALL CURVE(1,KMIN2,Y,Z,'LINEAR')
    STOP
END
```

A-5.1 Zum Peroxid-Nachweis

Darstellung der Nachweisreagenzie Phenolphthalin:

1 g Phenolphthalein, 2.5 g Zink-Granalien und 10 g Natriumhydroxid-Plättchen werden in 20 g Wasser gegeben. Das Gemisch kocht man im Rückfluß bis zur Entfärbung (etwa 2 Std.). Anschließend wird kalt filtriert und das Filtrat auf 50 ml verdünnt. Die Lösung soll mit Zink-Granalien in einem gut verschlossenen Gefäß im Dunkeln aufbewahrt werden.

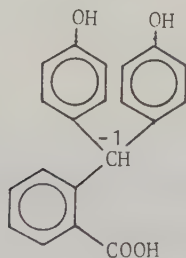


Abb. A-5.1-1 Neutralform von Phenolphthalin

Das zentrale Kohlenstoffatom mit der Oxidationszahl -1 kann durch Peroxid oxidiert werden.

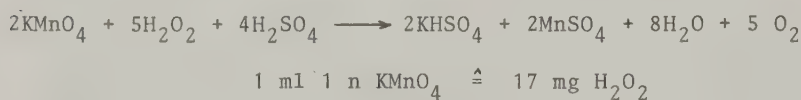
Ausführung des Nachweises:

1 ml der Probelösung wird mit einem Tropfen 0.01 m Kupfersulfatlösung und einem Tropfen der Reagenzlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Peroxid wird das farblose Phenolphthalin zu Phenolphthalein oxidiert, was an der Rotfärbung erkennbar wird. Nach einigen Minuten kann auch der Luftsauerstoff, vor allem beim Erwärmen, eine positive Reaktion vortäuschen.

Quantitative Bestimmung von Peroxidionen:

Zuerst wurde ein Spektrum von Phenolphthalein im Bereich von 250 bis 800 nm angefertigt. Das Absorptionsmaximum bei 552 nm wurde zur quantitativen Bestimmung herangezogen. Um die in Kapitel 5.1 angegebene Eichkurve erstellen zu können, wurden verschieden verdünnte Wasserstoffperoxid-Lösungen hergestellt. Der Gehalt der Ausgangslösung wurde titrimetrisch bestimmt (direkte Bestimmung mit Kaliumpermanganat):

R. 5.1-1



Tab. A-5.1-1

Konzentrationen der verdünnten Lösungen und die zugehörigen Absorptionen nach dem Nachweis

$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [µg/ml]	Absorption ($-\lg I/I_0$)
$1.77 \cdot 10^{-2}$	0.005
$3.54 \cdot 10^{-2}$	0.014
$7.08 \cdot 10^{-2}$	0.018
0.106	0.036
0.142	0.049
0.177	0.059
0.443	0.137
0.885	0.248
1.33	0.441

Die Absorption der Probelösung wurde jeweils gegen die einer Referenzlösung (dest. Wasser mit Nachweisreagenzien) gemessen.

Alle weiteren Daten der gemessenen Proben können der Tabelle A-5.1-2 entnommen werden.

Tab. A-5.1-2

Die verschiedenen Meßdaten und berechneten Werte der Proben

Proben	m _{probe} [mg]	Absorption (-lg I/I ₀)	m _{O₂} [μg]	Anzahl der Radikale im Festkörper	$\chi_{\text{BO}_3}^{2-}$ [$\frac{\text{mole Spins}}{\text{mol Anionen}}$]
1. K ₃ B ₃ O ₆ ·30K ₂ CO ₃ , 750°C 3d	26.0	0.035	0.414	1.56·10 ¹⁶	1.4·10 ⁻⁴
2. " , 750°C 14h	70.5	0.067	0.782	2.94·10 ¹⁶	9.8·10 ⁻⁵
3. " , 740°C 8h	104.9	0.070	0.827	3.11·10 ¹⁶	7.0·10 ⁻⁵
4. B ₂ O ₃ ·10 K ₂ CO ₃ , 900°C geschmolzen	81.6	0.152	1.79	6.74·10 ¹⁶	2.0·10 ⁻⁴
5. K ₃ B ₃ O ₆ ·15K ₂ CO ₃ , 750°C 2d	129.8	0.273	3.21	1.21·10 ¹⁷	2.2·10 ⁻⁴
6. K ₃ B ₃ O ₆ ·15K ₂ SO ₄ , 850°C 17d	104.6	0.099	1.18	4.44·10 ¹⁶	1.3·10 ⁻⁴
7. " , 1000°C 1d	71.5	0.135	1.60	6.02·10 ¹⁶	2.5·10 ⁻⁴

A-5.2 Zur Bestimmung der Gerätekonstante k

Prüfung auf Linearität zwischen der DPPH-Konzentration und der Spindichte:

1 mmol DPPH $\hat{=}$ 394 mg $\hat{=}$ $6.02 \cdot 10^{20}$ Spins

abgewogen: 1.3 mg DPPH $\hat{=}$ $2.0 \cdot 10^{18}$ Spins

gelöst in: 5 cm³ Toluol

einen Teil der Lösung zehnfach verdünnt

davon einen Teil wiederum zehnfach verdünnt

ergibt: Probe 1; 2 und 3

Tab. A-5.2-1

ESR-Meßdaten von DPPH-Probelösungen

	1	2	3
S [Spins·cm ⁻³]	$4.0 \cdot 10^{17}$	$4.0 \cdot 10^{16}$	$4.0 \cdot 10^{15}$
P [mW]	10	10	10
G [-]	$4.0 \cdot 10^3$	$3.2 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^5$
A [cm]	8.9	6.5	3.5
k [Spins·mW·cm ⁻⁴]	$1.8(0) \cdot 10^{21}$	$1.9(7) \cdot 10^{21}$	$1.7(1) \cdot 10^{21}$

Bei einer hohen Konzentration an DPPH ist es denkbar, daß ein Teil der Radikale in Wechselwirkung kommt. Damit wäre die wirkliche Spindichte kleiner als die berechnete. Dies würde bedeuten, daß die Konstante k konzentrationsabhängig wird; die Verhältnisse sind in Abbildung A-5.2-1 qualitativ dargestellt.

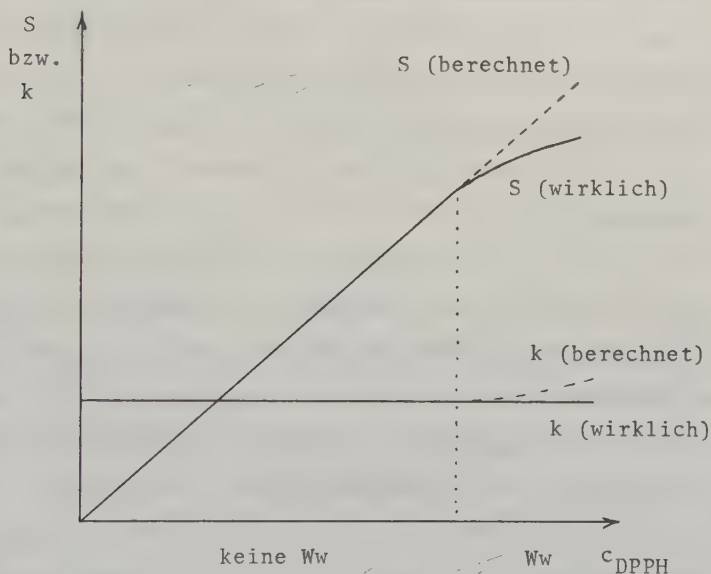


Abb. A-5.2-1

Konzentrationsabhängigkeit der Gerätekonzstante k

Für den gewählten Konzentrationsbereich von DPPH war keine Vergrößerung von k festzustellen.

k ergibt sich demnach zu:

$$k = 1.8 \cdot 10^{21} \text{ Spins} \cdot \text{mW} \cdot \text{cm}^{-4}$$

A-6. Darstellung von $K_3B_3O_6$

Als Bor-haltige Ausgangsverbindung kann man grundsätzlich auch B_2O_3 einsetzen. Damit nimmt man aber zwei Nachteile in Kauf. Zum einen geht die Radikalbildung während eines Sinterprozesses langsam vor sich, weil B_2O_3 auch oberhalb des Schmelzpunktes eine mehr oder weniger zähe Masse ist, die sich nicht so schnell mit z.B. K_2CO_3 umsetzt. Glasartiges B_2O_3 erweicht zwischen 325 und 450°C (Schmelzpunkt) unter Bildung einer extrem viskosen Flüssigkeit, und selbst bei Temperaturen über 1000°C besitzt es eine Viskosität, die höher ist als die von Glycerin bei 20°C (40). Zudem entzieht B_2O_3 , solange es nicht vollständig abreagiert hat, den BO_3^{3-} -Ionen, die als Vorstufe für das Boratradikal anzusehen sind, wieder Oxidionen.

Ein anderer Nachteil ist, daß der Radikalabbau (Ausbleichen) länger dauert. Wahrscheinlich führen Reste von B_2O_3 zu einem Verkleben der Masse, was die Freisetzung von O_2 nach R. 7.1-1 und 2 erschwert. Aus diesen Gründen ist es günstiger, gleich $K_3B_3O_6$ einzusetzen, da hier die Basizität des Borates von Anfang an höher ist.

Bei der Darstellung nach Zachariasen (41) werden äquimolare Mengen an K_2CO_3 und B_2O_3 in einer Platin-Schale auf 1000°C erhitzt. Zur Umsetzung wurde ein Muffelofen auf 1050°C vorgeheizt. Die kalte Platin-Schale mit den gut vermischten Ausgangssubstanzen wurde dann auf einer kalten Keramikplatte (poröser Korund) in den Ofen geschoben. Auf diese Weise schmilzt das Gemenge von oben nach unten zusammen. Dadurch wird verhindert, daß die CO_2 -Entwicklung die allmählich erweichende Masse aufbläht und so den Ofen verunreinigt. Die Temperung wurde bei

1000°C bis zur Beendigung der Gasentwicklung (15 bis 20 min) durchgeführt. Die Schmelze soll rasch abgekühlt werden. Das Kaliummetaborat kristallisiert in der Mitte des erstarrten Gemisches in langen, hexagonalen Nadeln.

Tempern unterhalb des Schmelzpunktes führte aus nicht geklärten Gründen zu einer schlechten Kristallinität. Hier muß auch erwähnt werden, daß bei der Darstellung oft eine Verunreinigung des Produktes durch Platin aus dem Reaktionsgefäß auftrat. Das Ausmaß der Verunreinigung nahm zu, wenn die Masse länger erhitzt wurde. Auch bei einer Darstellung unter Stickstoff wurden Spuren von Platin in $K_3B_3O_6$ festgestellt.

Der Platin-Gehalt von verschiedenen $K_3B_3O_6$ -Proben wurde durch Röntgenfluoreszenz-Analyse quantitativ erfaßt. Hierbei ging es, ähnlich wie bei der Ermittlung der Spindichte, nicht darum, die Konzentration an Platin exakt zu bestimmen. Es sollte nur die Größenordnung der Platin-Konzentration erhalten werden, und es sollten die einzelnen Proben miteinander verglichen werden können.

Für die Eichung wurde Platin-Blech in Königswasser zu H_2PtCl_6 aufgelöst. Die Lösung wurde anschließend mit NaOH neutralisiert und mit NH_4Cl das $(NH_4)_2PtCl_6$ ausgefällt. Der Niederschlag wurde abgefrittet mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Entsprechende Mengen des Platinsalzes wurden mit H_2SO_4 verrieben. Das Sulfat wurde deshalb verwendet, weil es aufgrund der Atommassen ein ähnliches Absorptionsverhalten wie $K_3B_3O_6$ besitzt.

Die Höhe des $Pt_{L_{\alpha 1}}$ -Peaks wurde als Maß für die Konzentration des Platins in der Probe herangezogen. Da die Wolfram-Strahlung der Röntgenröhre bei verschiedenen Proben unterschiedlich stark absorbiert wird, ist dies auch für die Platin-Fluoreszenz anzunehmen. Aus diesem Grund wurde der $Pt_{L_{\alpha 1}}$ -Peak auf eine bestimmte Signalhöhe von $W_{L_{\beta 1}}$ umgerechnet:

Tab. A-6.-1 Abhängigkeit der Intensität von $Pt_{L_{\alpha 1}}$ von der Platinkonzentration in einer $(NH_4)_2PtCl_6/K_2SO_4$ -Mischung

$c_{Pt} \left[\frac{mg \ Pt}{g \ K_2SO_4} \right]$	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0	10.0	20.0
$Pt_{L_{\alpha 1}} \left[\frac{c}{s} \right]$	2	3	12	37	82	170	320

Die Beziehung ist in Abbildung A-6.-1 graphisch dargestellt; sie ist in guter Näherung linear.

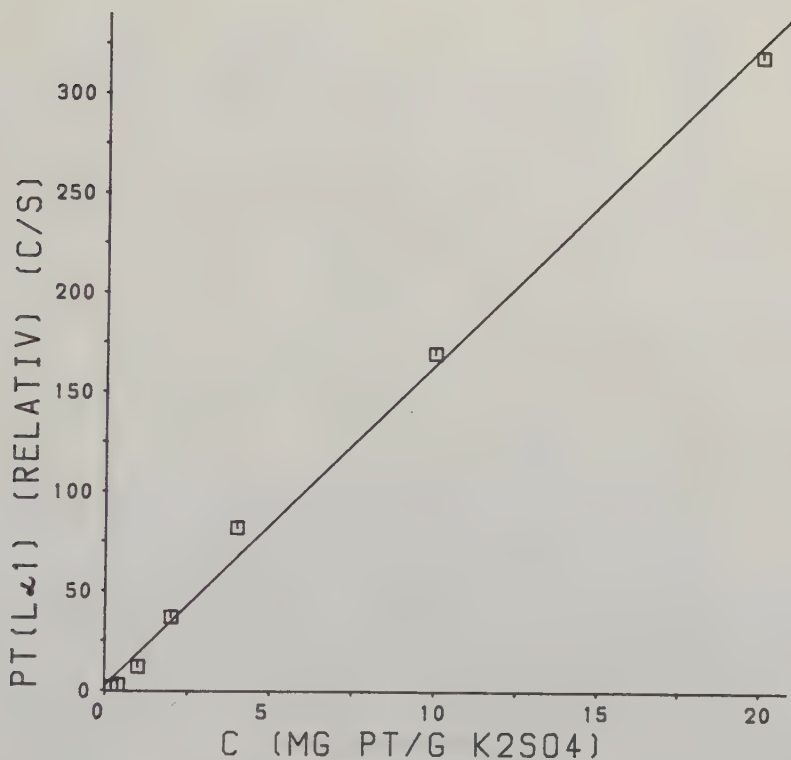


Abb. A-6.-1 Abhängigkeit der Intensität von $Pt_{L_{21}}$ von der Platinkonzentration in einer $(NH_4)_2PtCl_6/K_2SO_4$ -Mischung; $y = 16.1 x + 2.72$

Nach einer RFA verschiedener $K_3B_3O_6$ -Proben konnten folgende Meßwerte ermittelt werden:

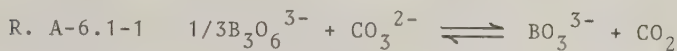
Tab. A-6.-2 Platin-Gehalt verschiedener $K_3B_3O_6$ -Proben

Ansatz Nr.	Schmelze t [min]	Temperung		relative Signalhöhe von $Pt_{L_{11}}$ $\left[\frac{C}{S}\right]$	$\frac{C_{Pt}}{g K_3B_3O_6}$ $\left[\frac{mg Pt}{g K_3B_3O_6}\right]$
		t [h]	T [°C]		
1	35	1	550	16	0.8
2	30	5	650	10	0.5
3	25	3	620	8	0.3
4	60	2	880	35	2.0
5	25	0.25	920	8	0.3
6	20	0.75	930	33	1.9
7	15	0.25	920	6	0.2

Man kann erkennen, daß die Dauer des Schmelzvorganges den größten Einfluß auf den Platin-Gehalt der $K_3B_3O_6$ -Proben hat. Man kann die Schmelzzeit jedoch nicht unter 15-20 min senken, da sonst die Umsetzung nicht mehr vollständig ist. Es war damit nicht möglich, vollkommen Platin-freie Präparate herzustellen. Eine Auswirkung der Platin-Verunreinigung auf die Radikalbildung wurde nicht beobachtet (siehe auch A-10.).

A-6.1 Berechnung von Radikalmolenbrüchen im Carbonat-System

Der Berechnung liegt die Reaktion



zugrunde. Es soll das Massenwirkungsgesetz gelten:

$$\text{Gl. A-6.1-1} \quad K_1 = \frac{[\text{BO}_3^{3-}] \cdot p_{\text{CO}_2}}{[\text{B}_3\text{O}_6^{3-}]^{1/3} [\text{CO}_3^{2-}]}$$

Es wird angenommen, daß p_{CO_2} konstant ist (Partialdruck der Luft). Mit $K_1/p_{\text{CO}_2} = K_2$; ergibt sich:

$$K_2 = \frac{[\text{BO}_3^{3-}]}{[\text{B}_3\text{O}_6^{3-}]^{1/3} [\text{CO}_3^{2-}]}$$

Ferner soll gelten, daß die Molvolumina der Komponenten gleich sind; damit ist das Gesamtvolumen der gesamten Stoffmenge im Gleichgewicht proportional:

$$\text{Gl. A-6.1-2} \quad V_{\text{gesamt}} = V_{\text{mol}} n_{\text{gesamt}}$$

Auf diese Weise lassen sich die Gleichgewichtsverhältnisse auch durch die Molenbrüche ausdrücken:

Gl. A-6.1-3

$$K = \frac{(n_{\text{BO}_3^{3-}}/n_{\text{gesamt}})}{(n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}/n_{\text{gesamt}})^{1/3} (n_{\text{CO}_3^{2-}}/n_{\text{gesamt}})} = \frac{\chi_{\text{BO}_3^{3-}}}{\chi_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^{1/3} \cdot \chi_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

Nach der Reaktion A-6.1-1 gilt:

$$\text{Gl. A-6.1-4} \quad n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}} = n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^0 - 1/3 n_{\text{BO}_3^{3-}}$$

$$n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_{\text{CO}_3^{2-}}^0 - n_{\text{BO}_3^{3-}}$$

$$n_{\text{gesamt}} = n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^0 + n_{\text{CO}_3^{2-}}^0 - 1/3 n_{\text{BO}_3^{3-}}$$

Als Grundlage für die Berechnung dient schließlich folgende Gleichung:

Gl. A-6.1-5

$$K = \frac{n_{\text{BO}_3^{3-}}}{(n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^0 - 1/3 n_{\text{BO}_3^{3-}})^{1/3} (n_{\text{CO}_3^{2-}}^0 - n_{\text{BO}_3^{3-}})} \cdot$$

$$(n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^0 + n_{\text{CO}_3^{2-}}^0 - 1/3 n_{\text{BO}_3^{3-}})^{1/3}$$

Es wird ein Wert für K angenommen; damit ergibt sich eine Gleichung mit einer Unbekannten. Mit Hilfe eines Iterationsprogrammes wird $n_{\text{BO}_3^{3-}}$ bestimmt (Abweichung von K kleiner $1 \cdot 10^{-5}$).

So erhält man eine Funktion von $\chi_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^0$ in Abhängigkeit von K:

$$n_{\text{BO}_3^{3-}} = f_K(\chi_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^0)$$

Die beste Anpassung der berechneten an die experimentelle Kurve wurde erreicht, wenn man annimmt, daß der Molenbruch des Radikals sowohl von dem des Orthoborats als auch von dem des Carbonats abhängt. Für diese Abhängigkeit wurde folgende Beziehung gefunden:

$$\text{Gl. A-6.1-6} \quad \chi_{\text{BO}_3^{2-}} = k \chi_{\text{BO}_3^{3-}} \chi_{\text{CO}_3^{2-}}^{1/2}$$

Die Gleichung läßt sich umformulieren zu:

$$\chi_{\text{BO}_3^{2-}} = k n_{\text{BO}_3^{3-}} n_{\text{CO}_3^{2-}}^{1/2} n_{\text{gesamt}}^{-3/2}$$

Gl. A-6.1-7

$$\chi_{\text{BO}_3^{2-}} = k n_{\text{BO}_3^{3-}} (n_{\text{CO}_3^{2-}}^{1/2} - n_{\text{BO}_3^{3-}}^{1/2}) (n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^{1/2} + n_{\text{CO}_3^{2-}}^{1/2} - n_{\text{BO}_3^{3-}}^{1/2})^{-3/2}$$

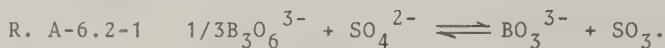
damit gilt:

$$\chi_{\text{BO}_3^{2-}} = f_K (\chi_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}})$$

Die Ordinatenwerte $\chi_{\text{BO}_3^{2-}}$ werden mit den experimentellen Daten verglichen und so der Fehler ermittelt. Dieser hängt von K ab. K wird solange variiert, bis der Fehler ein Minimum erreicht. Der Fehler der Abweichung der berechneten von der experimentellen Kurve betrug schließlich 8.3%.

A-6.2 Berechnung von Radikalmolenbrüchen im Sulfat-System

Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, geht man für die Berechnung der Radikalmolenbrüche von folgender Reaktionsgleichung aus:



Das System verhält sich so, als ob SO_3 in der Schmelze gelöst bleibt. Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt sich:

$$\text{Gl. A-6.2-1} \quad K' = \frac{[\text{BO}_3^{3-}]^2}{[\text{B}_3\text{O}_6^{3-}]^{1/3} [\text{SO}_4^{2-}]}$$

Wie im Abschnitt A-6.1 soll gelten, daß die Molvolumina der Komponenten gleich sind:

$$\text{Gl. A-6.2-2} \quad V_{\text{gesamt}} = V_{\text{mol}} n_{\text{gesamt}}$$

Somit kann das Gleichgewicht auch durch Molenbrüche beschrieben werden:

$$\text{Gl. A-6.2-3} \quad K = \frac{\chi_{\text{BO}_3^{3-}}^2}{\chi_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^{1/3} \cdot \chi_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

Nach Gleichung R. A-6.2 folgt für die Molzahlen bei Gleichgewichtsbedingungen:

$$\text{Gl. A-6.2-4} \quad n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}} = n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^{\text{O}} - 1/3 n_{\text{BO}_3^{3-}}$$

$$n_{\text{SO}_4^{2-}} = n_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{O}} - n_{\text{BO}_3^{3-}}$$

$$n_{\text{gesamt}} = n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^{\text{O}} + n_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{O}} + 2/3 n_{\text{BO}_3^{3-}}$$

Durch Einsetzen der Molzahlen kann Gleichung A-6.2-3 umgeformt werden zu:

$$K = \frac{n_{\text{BO}_3^{3-}}^2}{n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^{1/3} \cdot n_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot n_{\text{gesamt}}^{-2/3}$$

Gl. A-6.2-5

$$K = \frac{n_{\text{BO}_3^{3-}}^2}{(n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^{\text{O}} - 1/3 n_{\text{BO}_3^{3-}})^{1/3} (n_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{O}} - n_{\text{BO}_3^{3-}})} \cdot (n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}}^{\text{O}} + n_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{O}} + 2/3 n_{\text{BO}_3^{3-}})^{-2/3}$$

Die beste Anpassung der berechneten an die experimentelle Kurve wurde mit der Annahme erzielt, daß ein Boratradikalion von einem Sulfation stabilisiert wird:

$$\text{Gl. A-6.2-6} \quad \chi_{\text{BO}_3^{2-}} = k \chi_{\text{BO}_3^{3-}} \chi_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Gleichung A-6.2-6 wird wie oben umgeformt zu:

$$\chi_{\text{BO}_3^{2-}} = k n_{\text{BO}_3^{3-}} n_{\text{SO}_4^{2-}} n_{\text{gesamt}}^{-2}$$

$$\text{Gl. A-6.2-7}$$

$$\chi_{\text{BO}_3^{2-}} = k n_{\text{BO}_3^{3-}} (n_{\text{SO}_4^{2-}} - n_{\text{BO}_3^{3-}}) (n_{\text{B}_3\text{O}_6^{3-}} + n_{\text{SO}_4^{2-}} + 2/3 n_{\text{BO}_3^{3-}})$$

Die Konstante K wird bestimmt, wie es in Abschnitt A-6.1 beschrieben ist. Nach obiger Berechnung beträgt der Fehler der Kurvenanpassung 9.4%.

A-8. Fällung von Erdalkalicarbonaten und -sulfaten

Borat-dotiertes Calciumcarbonat wurde durch Fällung von CaCO_3 in Gegenwart von Borsäure hergestellt. Zu diesem Zweck wurde eine 2 m CaCl_2 -Lösung (CaCl_2 reinst) mit soviel H_3BO_3 (p.a.) versetzt, daß der Gehalt an Borverbindung etwa 10 Gew. % betrug. Danach wurde auf etwa 90°C erwärmt und unter Rühren 0.1 n Na_2CO_3 -Lösung (Na_2CO_3 reinst) zuge-
tropft. Dadurch wurde vermieden, daß der Niederschlag zu feinkristallin war. Später wurde konzentriertere Na_2CO_3 -Lösung (2 n) zugegeben. Während der Fällung stieg der pH-Wert auf 10-12 an. Hier liegt Bor hauptsächlich in Form von $\text{B}(\text{OH})_4^-$ vor (siehe Abb. 14.-1). Nach der Fällung wurde noch etwa 1 h unter Erwärmen gerührt, um den Niederschlag altern zu lassen. Hernach wurde er abfiltriert und 24 h bei 130°C getrocknet. Eine Röntgen-Bestrahlung dieses Calciumcarbonates führte zu einer blauen Verfärbung.

Mit Strontium- und Bariumcarbonat wurde die Fällung analog durchgeführt. Bei den drei Erdalkalisulfaten wurde mit NaOH der p_H -Wert auf 11 eingestellt und mit Na_2SO_4 (zuerst 0.1 n, dann 2 n) die Fällung durchgeführt. Bei CaCO_3 und BaSO_4 wurde auch bei doppeltem Borgehalt gefällt; dies führte zu den gleichen Ergebnissen.

A-10. Versuchsaufbau zur thermischen Behandlung von Mischun-
gen mit Hochfrequenz-Ofen und Infrarot-Laser

Die in A-6. beschriebenen Platin-haltigen $K_3B_3O_6$ -Präparate wurden zur Bildung des Boratradikals in $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$ -Mischungen eingesetzt. Proben mit verschiedenem Platin-Gehalt wurden in Sauerstoff mit dem HF-Ofen geschmolzen ($950^{\circ}C$; 10 min). Mit Hilfe von ESR-Messungen wurde bei den Proben ein Radikalmolenbruch von $2 \cdot 10^{-4}$ festgestellt; ein Einfluß der Platin-Verunreinigung auf die Spindichte konnte also nicht festgestellt werden. Ein entsprechender Versuchsaufbau ist in Abbildung A-10.-1 gezeigt.

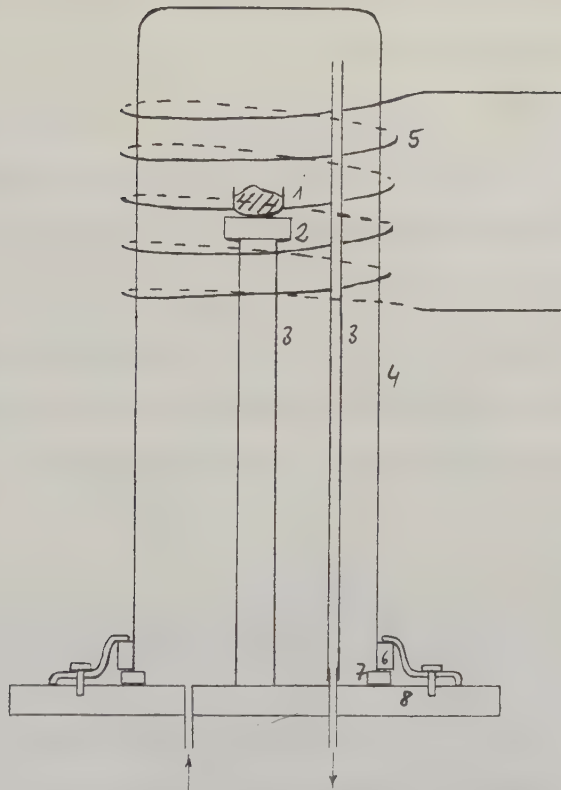


Abb. A-10.-1 Versuchaufbau zur thermischen Behandlung von Mischungen in verschiedenen Gasatmosphären mit einem Hochfrequenz-Ofen

- 1 Platintiegel mit Versuchsmischung
- 2 poröser Korund
- 3 Pythagorasrohre
- 4 Quarzglaskuppel
- 5 Kupferspule (der vom Betrachter aus gesehen vorne liegende Teil ist gestrichelt angedeutet; sie dient der Leitung des hochfrequenten Stroms und ist innen mit Wasser gekühlt)
- 6 Aluminiumring
- 7 Gummidichtung
- 8 Aluminiumplatte

Bei einem HF-Ofen wird durch eine wassergekühlte Kupferspule (Induktor) im Platin-Tiegel nach dem Prinzip des Transformators ein Strom induziert. Es konnten verschiedene Induktoren mit 5 bis 10 Windungen bzw. unterschiedlichem Durchmesser eingesetzt werden; auf diese Weise konnte der Zustand des elektromagnetischen Feldes und damit die Energieübertragung grob beeinflußt werden. Die Feinregulierung erfolgte über die Einstellung der Hochfrequenz-Spannung.

Die Temperatur des Platin-Tiegels kann pyrometrisch bestimmt werden. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß schwarze Strahler bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Farbintensität besitzen. Die Schwierigkeiten bei der Pyrometrie waren:

- Der Platin-Tiegel ist kein idealer schwarzer Strahler.
- Die Probe besitzt nicht genau die gleiche Temperatur wie der Tiegel.
- Viele Versuche wurden in einer bestimmten Gasatmosphäre unter einer Quarzglasglocke durchgeführt; durch Verdampfungseffekte kann das Glas etwas beschlagen.

Die Schwierigkeiten können beseitigt werden, wenn man mit reinen Substanzen eine Eichung vornimmt.

Bei einer induktiven Heizung kann eine Probe in z.B. Stickstoff vollkommen von der Umgebung abgeschlossen werden. Die Gaszufuhr soll von unten erfolgen, da es sonst durch das sich erwärmende Gas zu einem Gegenstrom und damit zu einer schlechten Durchspülung kommt. Die Quarzkuppel war deshalb so hoch, damit sich die Aluminium-Platte nicht mehr durch Induktion erwärmt.

Vergleichsweise wurden auch $K_3B_3O_6 \cdot 15K_2CO_3$ -Mischungen mit dem IR-Laser aufgeschmolzen. Der Vorteil dieser Methode ist, daß ein möglicher Einfluß des Tiegelmaterials auf die Probe ausgeschlossen werden kann, weil die Wärmeenergie dem Präparat von oben zugeführt wird. Bei anderen Verfahren wird auch das Probengefäß erhitzt, sodaß es zu einer Reaktion von Wand und Inhalt kommen kann.

Das Gerät war ein CO_2 -Laser (Siemens CO_2 -Laser LG 106) mit einem He, N_2 , CO_2 -Trärgas. Die IR-Wellenlänge, mit der gearbeitet wurde, war $10.6 \mu m$. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung A-10.-2 zu sehen.

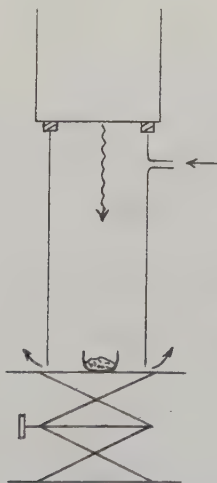


Abb. A-10.-2 Versuchsaufbau zum tiegelfreien Erhitzen mit einem CO_2 -Laser; mit dieser Anordnung können Mischungen auch in verschiedenen Gasatmosphären erhitzt werden

Bei den Versuchen wurden die gleichen Radikalkonzentrationen wie mit dem HF-Ofen erzeugt. Ein Einfluß des Tiegelmaterials konnte somit nicht festgestellt werden.

Versuchsweise wurden auch die unter Abschnitt 13. beschriebenen Al_2O_3 -, SiO_2 - und GeO_2 -Mischungen mit dem IR-Laser geschmolzen. Ein Grund war, daß mit dem Laser relativ hohe Temperaturen (1400 - 1700°C) erreicht werden; das oft in den Mischungen enthaltene K_3PO_4 schmilzt erst bei 1340°C . Die erreichbare Temperatur hängt von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe ab. Glatte Oberflächen führen infolge der Reflexion der IR-Strahlung zu niedrigeren Temperaturen; deshalb sollte auch bei entsprechenden Arbeiten unbedingt eine geeignete Schutzbrille getragen werden. Die Experimente mit dem IR-Laser erbrachten jedoch keine anderen Ergebnisse als andere Verfahren.

Literaturverzeichnis

- (1) P.C.Taylor, D.L.Griscom, P.J.Bray; J.Chem.Phys.
54(2),748(1971)
- (2) R.S.Eachus, M.C.R.Symons; J.Chem.Soc.(A) 2438(1968)
- (3) R.A.Weeks, J.Narayan, E.Sonder; Phys.Status Solidi A
70(2),631(1982)
- (4) I.Amanis, J.Klava; Sovrem.Metody YaMR EPR Klum Tverd.
Tela. 205(1982)
- (5) V.A.Sinyaev, V.A.Urikh, L.A.Kurashili, A.B.Bekturov;
Izv.Akad.Nauk.Kaz.SSR Ser.Khim (5)1(1980)
- (6) D.L.Griscom, P.C.Taylor, D.A.Ware, P.J.Bray;
J.Chem.Phys. 48,5158(1968)
- (7) D.L.Griscom, P.C.Taylor, P.J.Bray; J.Chem.Phys 53,469(1970)
- (8) M.C.R.Symons, J.Chem.Phys. 53,468(1970)
- (9) U.Hofmann, E.Herzenstiel, E.Schönemann, K.-H.Schwarz;
Z.anorg.allg.Chem. 367,3(1969)
- (10) F.Seel, G.Schäfer, H.-J.Güttler, G.Simon, Chem.uns.Zeit
8,65(1974)
- (11) E.W.Stone, A.H.Maki, J.Chem.Phys, 38,1999(1963)
- (12) N.F.Ramsey, Nuclear Moments, Wiley, New York,1953
- (13) J.R.Morton, "Electron Spin Resonance Spectra of
Oriented Radicals", Chem.Rev.,64,453(1964)
- (14) Handbuch der Analytischen Chemie, 2.Teil, Bd VI,29
- (15) F.Fichter, K.Humpert; Helv.chim.Acta 9,602(1926)
- (16) Hugo Strunz; Mineralogische Tabellen, 5.Auflage,
Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig,
Leipzig 1970, S.53
- (17) " , S.54
- (18) Pannetier und Gaultier, Bull.Soc.Chim.France,188(1966)
- (19) Bredig, J.Am.Chem.Soc. 63,2533(1941)

- (20) H.F.Fischmeister, Monatsh.Chem. 93,420(1962)
- (21) H.Y.Becht und R.Struikmans, Acta Cryst.B32,3344(1976)
- (22) A.G.Bergman, V.V.Rubleva; Zhur.Neorg.Khim. 2(7)1616(1957)
- (23) H.Kittel, G.F.Hüttig; Monatsh.Chem. 69,42(1936)
- (24) W.Grahmann, Z.anorg.Chem. 81,289(1913)
- (25) C.Kroger, K.W.Illner, W.Glaeser; Z.anorg.allg.Chem. 251,271(1943)
- (26) J.A.Mandarino, D.C.Harris; Can.Mineralogist 8(3),377(1965)
- (27) G.Brun; Rev.Chim.Min. 5,823(1968)
- (28) H.Lozykowski, R.G.Wilson, F.Holuj; J.Chem.Phys. 51(6)2309(1969)
- (29) P.W.Atkins, M.C.R.Symons; The Structure of Inorganic Radicals, Elsevier Publishing Company, London 1967,S.37
- (30) N.Ingri; Svensk.Kem.Tidskr. 75(4)199(1963)
- (31) N.Ingri, G.Lagerstrøm, M.Frydman, L.G.Sillén; Acta Chem.Scand. 11,1034(1957)
- (32) B.M.Gatehouse, D.J.Lloyd; J.Chem.Soc.Dalton 70(1973)
- (33) F.Stewner, R.Hoppe; Acta Cryst. B27,904(1971)
- (34) H.König, R.Hoppe; Z.anorg.allg.Chem. 434,25(1977)
- (35) M.Miessen, R.Hoppe; Z.anorg.allg.Chem. 521,7(1985)
- (36) A.F.Wells, Structural inorganic chemistry, 5.Auflage, Clarendon Press, Oxford (1984),327
- (37) R.Hoppe, M.Miessen; Teil d.Dipl.Arbeit, Gießen,1983
- (38) J.Köhler, R.Hoppe; Z.anorg.allg.Chem. 511,201(1984)
- (39) C.W.Struck, J.G.White; Acta Cryst., 15,290(1962)
- (40) D.J.Mackenzie; J.Phys.Chem. 63,1875(1959)
- (41) W.H.Zachariasen; J.Chem.Phys. 5,919(1937)

Lebenslauf

21.11.1953	geboren in Saaldorf/Obb.
1960 - 1965	Besuch der Volksschule in Saaldorf
1965 - 1974	Besuch des Chiemgau-Gymnasiums Traunstein
Juni 1974	Reifeprüfung
Juli 1974 - September 1975	Wehrdienst in Sonthofen und Bad Reichenhall
November 1975	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Oktober 1978	Diplom-Vorprüfung
Oktober 1980	Diplom-Hauptprüfung
Januar 1981 - Oktober 1981	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. K. Hartl am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
November 1981	Beginn der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. K. Hartl
November 1981 - Oktober 1985	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

